



TITLE:

オゾン/過酸化水素処理法による廃
水処理システムの開発に関する研
究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

穴田, 健一

CITATION:

穴田, 健一. オゾン/過酸化水素処理法による廃水処理システムの開発に
関する研究. 京都大学, 2002, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2002-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r10921>

RIGHT:

オゾン/過酸化水素処理法による
廃水処理システムの開発に関する研究

宍 田 健 一

オゾン／過酸化水素処理法による
廃水処理システムの開発に関する研究

2002 年

穴田健一

目 次

第1章 序論	1
1. はじめに	1
2. 本研究の目的	1
3. 本研究の概要	2
第1章 参考文献	3
第2章 促進酸化処理法の原理と特徴および実廃水への適用の背景	4
1. 各種促進酸化処理法とその特徴	4
1-1 促進酸化処理法	4
1-2 HO ラジカル特性	5
1-3 オゾン／過酸化水素処理法	6
1-4 その他の促進酸化処理法	8
1-4-1 紫外線併用法	8
1-4-2 その他の方法	10
1-5 促進酸化処理法の比較	10
1-6 オゾン／過酸化水素処理法の実用性	11
2. 下水処理水の有機物低減に関する課題	14
2-1 下水処理水の再利用	14
2-1-1 水資源の状況	14
2-1-2 下水の再利用状況とその技術	15
1) 下水処理場外での処理水再利用	16
2) 下水処理場内での処理水再利用	19
2-2 下水処理水の高度処理に関する課題	20
2-2-1 汚濁負荷の削減	20
2-2-2 環境微量汚染物質に関する問題	21
3. 廃棄物最終処分場浸出水処理の課題	23
3-1 浸出水処理の現状と課題	23
3-1-1 浸出水質の変化	23
3-1-2 ダイオキシン類に関する問題	24
3-2 新しい浸出水処理システム	25
第2章 参考文献	27

第3章	オゾン／過酸化水素処理法の基礎特性の検討と高効率システムの構築	34
1.	概論	34
2.	操作因子の TOC 除去へ与える影響	36
2-1	はじめに	36
2-2	実験方法	36
2-2-1	実験装置	36
2-2-2	実験条件	36
2-2-3	分析項目および方法	37
2-3	実験結果および考察	37
2-3-1	過酸化水素添加量の影響	37
2-3-2	オゾンガス濃度の影響	38
2-3-3	オゾンガスの散気方法の影響	38
2-3-4	オゾンガス量の影響	39
3.	数理モデルの提案とその検証	40
3-1	はじめに	40
3-2	数理モデルの構築	40
3-2-1	モデルにおいて考慮した反応	40
3-2-2	気液間の物質移動	42
3-2-3	提案モデル	43
3-3	モデルの検証および考察	48
3-3-1	過酸化水素添加量の影響	48
3-3-2	オゾンガス濃度の影響	49
3-3-3	オゾンガスの散気方法の影響	50
3-3-4	オゾンガス量の影響	51
4.	数理モデルを用いた除去特性に関する考察	53
4-1	はじめに	53
4-2	TOC 除去特性に関する考察	53
4-2-1	オゾン注入率の影響	54
4-2-2	総括オゾン移動容量係数の影響	57
4-2-3	酸化剤の添加順序	60
4-2-4	被処理水の濃度の影響	62
4-2-5	pH の影響	64
4-2-6	反応時間に関する考察	66
4-3	微量有機汚染物質分解に関する考察	68
4-3-1	解析方法	68

1)	解析モデル	68
2)	解析条件	69
4-3-2	微量有機汚染物質のオゾンとの反応性が及ぼす影響	70
4-3-3	経時的な濃度変化	74
4-3-4	微量有機汚染物質分解に対する HO ラジカルの寄与	81
4-3-5	他のラジカル種による微量汚染物質分解に関する考察	83
5.	多段処理システムの効果の実験による検討	86
5-1	はじめに	86
5-2	実験方法	86
5-2-1	実験装置および条件	86
5-2-2	分析項目および方法	87
5-3	実験結果および考察	88
6.	結語	90
	第3章 参考文献	93
	第4章 下水二次処理水への適用に関する検討	96
1.	概論	96
2.	実験方法	98
2-1	下水二次処理水の処理特性	98
2-1-1	はじめに	98
2-1-2	実験装置	98
2-1-3	実験条件	99
2-1-4	分析項目および方法	99
2-2	バイオアッセイによる処理水質の評価 ―膜処理法との比較―	100
2-2-1	はじめに	100
2-2-2	実験装置および実験条件	101
2-2-3	分析項目および方法	102
1)	Microtox test	103
2)	Ames test	104
3)	umu test	106
4)	rec-assay	108
5)	ELISA	111
6)	yeast estrogen screen 法	112
2-3	制御手法とその効果に関する検討	114
2-3-1	はじめに	114

2-3-2	実験装置	114
2-3-3	制御方法	114
2-3-4	実験条件	116
2-3-5	分析項目および方法	117
3.	実験結果および考察	118
3-1	下水二次処理水の処理特性	118
3-1-1	pH	118
3-1-2	TOC	118
3-1-3	COD	120
1)	過酸化水素添加量と処理水中の過酸化水素濃度	121
2)	過酸化水素の COD 測定値に及ぼす影響	122
3)	難酸化性物質の除去効果	123
3-1-4	BOD	125
3-1-5	分子量分画	125
3-1-6	色度	126
3-1-7	無機化合物類	126
3-1-8	MBAS	127
3-1-9	消毒	127
3-2	バイオアッセイによる処理水質の評価 —膜処理法との比較—	128
3-2-1	一般水質分析結果	128
3-2-2	Microtox test	129
3-2-3	Ames test	130
3-2-4	umu test	131
3-2-5	rec-assay	133
3-2-6	ELISA	133
3-2-7	yeast estrogen screen 法	133
3-2-8	考察	134
3-3	制御手法とその効果に関する検討	136
3-3-1	被処理水質の経時変化	136
3-3-2	制御指標の評価	136
3-3-3	制御の効果	138
3-3-4	溶存オゾン濃度の影響	141
3-3-5	重炭酸イオンの処理へ与える影響	142
3-3-6	考察	144
4.	下水処理への適用性に関する考察	147

4-1	オゾン／過酸化水素処理法の適用の目的	147
4-2	オゾン／過酸化水素処理法の処理条件と処理効果	147
4-3	他の高度処理法との比較	149
4-4	処理システムのモデル設計	149
5.	結語	153
第4章 参考文献		157
第5章 廃棄物最終処分場浸出水への適用性の検討		161
1.	概論	161
2.	実験方法	163
2-1	各促進酸化法による処理特性の比較	163
2-1-1	実験装置	163
1)	オゾン／過酸化水素処理法	163
2)	オゾン／紫外線処理法	164
3)	過酸化水素／紫外線処理法	165
2-1-2	被処理水	165
2-1-3	実験条件	166
2-1-4	分析項目および方法	166
2-2	ダイオキシン類の分解能	167
2-2-1	実験装置	167
2-2-2	被処理水	168
2-2-3	実験条件	168
2-2-4	分析項目および方法	169
3.	実験結果および考察	170
3-1	各促進酸化法による処理特性の比較	170
3-1-1	有機物の分解・低減に関する評価	170
1)	オゾン／過酸化水素処理法	170
2)	オゾン／紫外線処理法	172
3)	過酸化水素／紫外線処理法	172
4)	考察	173
3-1-2	微量汚染物質の分解能の評価	174
1)	オゾン／過酸化水素処理法	174
2)	オゾン／紫外線処理法	175
3)	過酸化水素／紫外線処理法	176
4)	考察	177

3-2	ダイオキシン類の分解能	178
3-2-1	モデル廃水を用いたダイオキシン類分解に関する検討	178
1)	ダイオキシン類の低減効果	178
2)	TOC 濃度の低減効果	180
3)	塩素置換数ごとの処理効果	181
3-2-2	浸出水中のダイオキシン類の分解に関する検討	182
3-2-3	考察	184
4.	浸出水処理技術としての適用性に関する考察	186
4-1	浸出水処理におけるオゾン／過酸化水素処理法の位置付け	186
4-2	環境微量汚染物質分解法としての処理条件	187
4-3	有機物低減法としての処理条件	188
4-4	他の処理法との比較	188
5.	結語	192
第5章	参考文献	195
第6章	結論	197
	謝辞	202

第1章 序論

1. はじめに

21 世紀は環境の時代といわれる。18 世紀の産業革命に端を発した諸工業の飛躍的な発展は、人類に非常に有益な恩恵をもたらすとともに生活を一変させた。産業の発展にともない、都市への人口集中および爆発的な人口増加が起こり、人間の生活や産業活動にともなって排出される汚染物質は、大気、水を問わず、それまで環境による自浄作用が有効であった範囲を大幅に超過し、環境汚染を引き起こしている。従来のまま産業活動の発展が継続すれば、環境汚染によって人類もしくは現在地球上に生存する動植物の多くが甚大な被害を受けることは明白である。このことは、古くはレイチェル・カーソンの「沈黙の春」¹⁾、ローマクラブの「成長の限界」²⁾、新しくはシーア・コルボーンの「奪われし未来」³⁾等によって警告が発せられてきている。これに対して可能な限り無秩序な開発を規制し、環境に対する負荷を軽減すべく、「持続可能な開発」が「環境と開発に関する世界委員会」(World Commission on Environment and Development)で提言され⁴⁾、その方法が模索されている。

環境問題のうちでも、水環境をとりまく問題は非常に重要かつ深刻である。人類ひいては生物にとって、水は生命を維持する上で不可欠な資源であるが、飲料水としての資源量は 21 世紀には枯渇すると言われている。これに対して下水道をはじめとして種々の水処理施設が建設され、環境への負荷を低減して公共用水域の水質を保全し、水源を確保しようとする努力が行われている。しかし、閉鎖性水域の COD 値が改善されていないことが示すとおり、現在の水処理では環境の自浄作用の範囲内に負荷を低減させているとは言い難い。さらには栄養塩類や環境微量汚染物質による水源汚染の問題が示すように、従来の水処理方法では対応できない新たな問題が浮上していることも明らかである。したがって活性汚泥法による処理のみではなく、さらに高度な処理を行い、これらの問題を解決できるような技術群が確立されることが望まれている。

以上のような事項に鑑み、今後の水処理としては大別して3つの課題が考えられる。ひとつは栄養塩類の削減、もうひとつは有機汚濁負荷の低減、そして環境微量汚染物質の分解除去である。

2. 本研究の目的

本研究では、上記3つの課題のうち、有機汚濁負荷の低減および環境微量汚染物質の分解除去について貢献できる可能性のある促進酸化処理法 (Advanced Oxidation Processes ; AOPs) に注目した。AOPs は種々

ある水処理法のうち、物理化学的処理法の一つであり、そのうちでも酸化処理法と位置づけられる。その効果は脱臭・脱色、殺菌、有機物の低減、環境微量汚染物質の分解除去など複合的であるとされ、適用範囲も広いものが期待される。実際に考えられる適用先としては、種々雑多な性状である産業廃水を除くと、下記が挙げられる。

- 1) 上水の高度処理…環境微量汚染物質の除去を目的とする処理
- 2) 下水の高度処理…複合作用を生かした再利用水の製造、有機汚濁負荷の低減
- 3) 最終処分場浸出水の高度処理…ダイオキシン類をはじめとする環境微量汚染物質の除去

しかし、AOPsは操作条件を含めて処理特性はほとんど明らかになっておらず、また種々ある方法の特性の相違や適用性を検討できるデータさえないのが現状である。したがって、現状では実際の廃水処理に適用されるような技術水準ではなく、また適用されたとしても処理システムが最適な条件において稼働しているとは言い難い。

そこで本研究では、AOPsのうち比較的適用範囲が広いと考えられるオゾン／過酸化水素処理法⁵⁾を対象とし、その基礎的な処理特性と実用性を明らかにすることを目的として検討を行った。すなわち、オゾン／過酸化水素処理法の処理特性を明らかにして適切な処理システムについて検討し、さらに実廃水を処理した場合の処理効果を明らかにして他の処理方法と比較し、オゾン／過酸化水素処理法の実用性に関する基礎的な知見を得ることを目的として検討を行った。

3. 本研究の概要

本研究ではオゾン／過酸化水素処理法について、その基礎的な処理特性と実用性に関する知見を得るために検討を行ったが、実際の廃水処理への適用性の検討としては、有機物の低減や再利用のための処理方法として期待される下水二次処理水の処理、およびダイオキシン類を含む環境微量有機汚染物質の分解除去方法としての適用が期待される廃棄物最終処分場浸出水の処理を対象とした。

以下に各章の概要を述べる。

まず、第2章ではオゾン／過酸化水素処理法の特徴を抽出して課題を浮き彫りにし、また本処理法の処理対象となりうる廃水、および処理を行う場合の位置付けを明らかにするため、オゾン／過酸化水素処理法を含むAOPsの概要、およびその背景について、既存の研究に基づく考察を述べる。

第3章ではオゾン／過酸化水素処理法について、その処理特性を抽出し、さらに高効率な処理システムを構

築することを目的として検討を行った結果を述べる。ここではオゾン／過酸化水素処理法における TOC 除去に関する各操作因子の影響を実験的に検討するとともに、数理モデルを提案して適用性を検証し、これを用いて解析を行うことにより様々な因子の処理に与える影響を検討した。また環境微量有機汚染物質の分解除去効果に様々な因子が与える影響についても数理モデルを用いて考察した。さらにこれらの結果から高効率な処理装置を提案し、実験的にその効果を確認した。

続いて第4章では、オゾン／過酸化水素処理法を実際の下水二次処理水に適用した場合の処理特性と実用性を明らかにすることを目的として検討を行った結果を述べる。パイロットスケールの装置を流域下水道の処理場内に設置し、下水二次処理水の処理特性について実験的に検討するとともに、設計操作因子の提示を行った。また、環境微量汚染物質の除去能および反応副生成物の影響に関し、バイオアッセイを用いて処理水の急性毒性、変異原性、内分泌攪乱化学物質の観点から評価し、同時に行った膜処理法と比較検討した。さらに処理を安定化する手法を確立することを目的として、溶存オゾン濃度による制御を行った場合の処理へ与える影響を検討した。

第5章では、オゾン／過酸化水素処理法の廃棄物最終処分場浸出水処理への適用性に関する検討を行った結果を述べる。他の AOPs と有機物の低減および環境微量汚染物質の除去効果について比較し、またオゾン／過酸化水素処理法のダイオキシン類分解能について実験的に検討した。そしてこれらをまとめて設計操作因子の提示を行った。

最後に第6章では、本研究の成果をまとめ、今後の研究の展開についても述べ、結論とした。

第1章 参考文献

- 1) Carson, R. 著、青樹築一訳(1963)沈黙の春、新潮社
- 2) Meadows, D.H. et. al. 著、大来佐武郎監訳(1972)ローマクラブ人類の危機レポート 成長の限界、ダイヤモンド社
- 3) Colborn, T., Dumanoski, D., Myers, J.P. 著、長尾力訳(1997)奪われし未来、翔泳社
- 4) 飯島正(1992)開発と環境、文化書房
- 5) 山田春美、越後信哉、松井三郎(1996)オゾン／真空紫外線処理とオゾン／過酸化水素処理の諸特性とその比較、PPM、12、pp.16-22

第2章 促進酸化処理法の原理と特徴および実廃水への適用の背景

本章では、オゾン／過酸化水素処理法の特徴を抽出して課題を浮き彫りにし、また本処理法の処理対象となりうる廃水、および処理を行う場合の位置付けを明らかにするため、既存の研究により考察を行った。

第1節では、オゾン／過酸化水素処理法およびその他の促進酸化処理法に関し、その原理と特徴について述べるとともに既存の研究をまとめ、オゾン／過酸化水素処理法の適用される被処理水と操作設計因子について考察した。第2節では、オゾン／過酸化水素処理法を下水二次処理水の処理に適用する場合、下水処理水の再利用および有機物による汚濁負荷の削減が目的となると考えられるため、これらの現状について考察した。さらに第3節では、オゾン／過酸化水素処理法を浸出水処理に適用した場合の位置付けを考察するため、浸出水処理における課題、およびその課題に対応する処理法について整理した。

1. 各種促進酸化処理法とその特徴

1-1 促進酸化処理法

促進酸化処理法は **Advanced Oxidation Process** とよばれ、「オゾン、紫外線、過酸化水素、超音波、電子ビームなどの組み合わせによりヒドロキシルラジカルを生成し、その強力な酸化力により水中の難分解性有機物を酸化分解する水処理技術の総称」とされている¹⁾。ヒドロキシルラジカル（以下、**HO** ラジカルと記す）の酸化還元電位は **2.85 eV** であり、オゾンの **2.07 eV** や過酸化水素の **1.77 eV**、次亜塩素酸の **1.49 eV**²⁾ と比較しても非常に強い酸化力を有している。このため、促進酸化処理法はオゾン単独処理などでは酸化分解が困難な難酸化性有機物の分解除去にも有効であると考えられている。

促進酸化処理法は欧米でも盛んに研究が行われており、**Advanced Oxidation Technology** という研究会も存在する。**Advanced Oxidation Technology** では上述の **HO** ラジカルを利用した方法だけでなく、触媒酸化や超臨界・亜臨界水酸化、常温プラズマ処理などの技術も含み、また処理対象としても水のみでなく、ガス処理に関する発表も行われている³⁾。しかし、実際に **Advanced Oxidation Technology** の範囲で促進酸化処理を考慮すると技術および処理対象が非常に多岐にわたるため、本研究では上述にしたがって促進酸化処理法を、**HO** ラジカルにより水中の難分解性有機物を酸化分解する水処理技術とする。

1-2 HO ラジカル特性

HO ラジカルは極めて高い反応性をもつラジカルであり、求電子的性質をもつ強い酸化剤である。HO ラジカルと有機物の反応速度は $10^8 \sim 10^9$ ($1/(M \cdot s)$) 程度であり、有機物濃度を 10mM、HO ラジカルと基質の反応速度を 10^9 ($1/(M \cdot s)$) とすると HO ラジカルの平均寿命は約 70 ns となる。この寿命内における HO ラジカルの拡散距離は約 20 nm であり、ほとんど拡散できない。したがって HO ラジカルの反応は拡散律速と考えることができる⁴⁾。

HO ラジカルはほとんどの有機物が分解可能であると考えられている。オゾンと有機物の反応速度定数は、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ ($1/(M \cdot s)$) 程度のものもあるが、オゾンと反応しやすい不飽和結合を有する化合物でもほとんどが 1×10^2 ($1/(M \cdot s)$) 以下である⁵⁾。これと上述の HO ラジカルと有機物の反応速度定数を比較すれば、HO ラジカルが非常に反応性が高いことは明らかである。

HO ラジカルの反応には、電子移動反応、水素引き抜き反応、二重結合や芳香核への付加反応などがある。HO ラジカルは求電子性であることから電子が豊富な化合物ほど高い反応性を示し、この場合の反応の選択性は低い⁴⁾。実際、付加反応の反応速度定数は 10^9 ($1/(M \cdot s)$) 程度、水素引き抜き反応の反応速度定数は 10^3 ($1/(M \cdot s)$) 程度であるとされ、付加反応の方が大きい傾向がある。一方で、HO ラジカルの酸化反応は水素引き抜き反応によって始まると考えられている場合もあり⁶⁾、同様の分子構造を有する化合物群であれば、分子内の C-H 結合の数が HO ラジカルとの反応性の目安として用いることもできる⁷⁾ とされている。このように HO ラジカルの反応は、反応する分子によって異なるものと考えられる。

また、C-H 結合を有しない化合物の分解速度は比較的遅くなる場合があり、とくに有機物の酸化反応の副生成物であるシュウ酸は C-H 結合を持たず、HO ラジカルとの反応速度定数が比較的低いことは重要である。実際、促進酸化処理の副生成物としてシュウ酸が確認され、無機化にはシュウ酸を処理することが重要であることが指摘されている⁸⁾。

HO ラジカルによる酸化反応は、ラジカル連鎖の開始反応となることも特徴的である。Gulyas らは実験室レベルで産業排水処理テストを行った結果、炭素の二重結合を有する有機物を処理した場合にオゾンとの反応により過酸化水素が発生することを明らかにしている⁹⁾。これは、オゾンと有機物の反応およびオゾンの自己分解で発生した HO ラジカルによりラジカル連鎖反応が起こり、ラジカル反応の最終生成物として過酸化水素が検出されたためと考えられる。

HO ラジカルは、各種無機物やラジカル類とも反応する。HO ラジカルが均一な水溶液に生成したとき、

HO ラジカルは HO ラジカル同士の反応により消滅し、その寿命は HO ラジカルの濃度に依存するが、 $1\mu\text{M}$ 生成した場合には約 $200\mu\text{s}$ とされている⁹⁾。さらに、有機物を促進酸化処理した場合に生成する炭酸イオン (pH が中性付近では重炭酸イオンとして水中に存在する) は、HO ラジカルと反応してこれを無効消費するスカベンジャー (捕捉物質) として作用する¹⁰⁾。また、リン酸イオンも HO ラジカルのスカベンジャーとして作用するがその反応速度定数は比較的小さく^{11,12)}、pH 緩衝剤としてリン酸イオンを添加した場合でも処理効果には影響が無いこと¹³⁾から、通常の濃度範囲であれば無視してもよいと考えられる。

HO ラジカルの生成反応で代表的なものとしては、水に γ 線または電子線を照射する、過酸化水素をレドックス反応、光分解、もしくは誘発分解によって分解することが挙げられる⁹⁾。その他にも促進酸化処理法として用いられているオゾンと過酸化水素を用いる方法、オゾンと紫外線を用いる方法、過酸化水素と紫外線を用いる方法、光触媒を用いる方法、超音波を用いる方法など、様々な方法がある。

HO ラジカルの検出方法としては、化学的方法よりも電子スピン共鳴法 (ESR) などの物理的方法の方が優れており、もっともよく使用されるのは DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) を用いるスピントラップ法である⁹⁾。オゾン/過酸化水素法、オゾン/真空紫外線法および真空紫外線法において HO ラジカルが発生することは、ESR を用いた DMPO-スピントラップ法で確認されている^{10,14)}。

1-3 オゾン/過酸化水素処理法

オゾンと水中の有機物の反応はふたつの経路があり¹⁵⁾、オゾンとの直接反応、およびオゾン分解に伴って生成する HO ラジカルとの反応に分けられる¹⁶⁾。前者は被処理水中に不飽和結合を有する化合物が含まれる場合に起こる反応であり、また後者は HO ラジカルの酸化力が強いいため、飽和化合物に対しても起こりうる。オゾン/過酸化水素処理とはこの後者の反応、すなわちオゾンの分解に伴う HO ラジカルの生成を促進し、より効率よく難分解性有機物を処理する技術と位置づけることができる。

オゾン/過酸化水素処理法における HO ラジカルの生成機構は Table 2-1-1 に示したような経路であるとされている^{1,17)}。まず、過酸化水素が水中で水素イオンとヒドロペルオキシイオン (HO_2^-) に解離する。ヒドロペルオキシイオンはオゾンと反応してヒドロペルオキシラジカル ($\text{HO}_2\cdot$) とオゾニドイオン (O_3^-) を生成する。これらは各々 Table 2-1-1 で示される経路にしたがって HO ラジカルを生成する。

このように、オゾン/過酸化水素処理法は様々な化合物やラジカル類が関与するが、とくに HO ラジカルがその生成剤である過酸化水素と反応して酸化力を失うこと、オゾンも同様にスカベンジャーとして作用す

ることから、処理系内における反応は非常に複雑になる。このため、実験では様々な因子が処理に影響を与えて解析が困難になる場合もあり、SBH モデル¹⁾、Kawaai ら¹⁸⁾や越後¹⁹⁾のように、数値解析モデルを用いて検討している例もある。オゾン／過酸化水素処理法の特性に関しては、以下のような報告がある。

Table 2-1-1 オゾン／過酸化水素法における主要な反応¹⁷⁾

反 応 式		反応速度定数
H_2O_2	$\rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$K_{\text{PER}} = 1.6 \times 10^{-12} (\text{M})$
$\text{HO}_2^- + \text{O}_3$	$\rightarrow \text{O}_3^- + \text{HO}_2^\cdot$	$k_1 = 2.8 \times 10^6 (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
HO_2^\cdot	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$K_{\text{HO}_2} = 1.6 \times 10^{-5} (\text{M})$
$\text{O}_2^- + \text{O}_3$	$\rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$k_2 = 1.6 \times 10^9 (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
$\text{O}_3^- + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{HO}_3$	$k_3 = 5.2 \times 10^{10} (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
HO_3	$\rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{O}_2$	$k_4 = 1.1 \times 10^5 (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
$\text{OH}^- + \text{O}_3$	$\rightarrow \text{O}_2^- + \text{HO}_2^\cdot$	$k_5 = 70 (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}_2^-$	$\rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2^\cdot$	$k_7 = 7.5 \times 10^9 (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
$\text{HO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$	$k_8 = 2.7 \times 10^7 (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
$\text{HO}^\cdot + \text{HCO}_3^-$	$\rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3^\cdot$	$k_{10} = 1.5 \times 10^7 (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
$\text{HO}^\cdot + \text{CO}_3^{2-}$	$\rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\cdot -}$	$k_{11} = 4.2 \times 10^8 (1/(\text{M} \cdot \text{s}))$
HCO_3^-	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{\text{HCO}_3} = 5.0 \times 10^{-11} (\text{M})$

Glaze らはオゾンと過酸化水素の比が重要であり、過酸化水素添加量に最適値が存在する¹⁾とし、Duguet らは処理を最適化するには過酸化水素添加量および添加するポイントに留意する必要があるとしている²⁰⁾。これらは上述のようにオゾンと過酸化水素の両者がHO ラジカルのスカベンジャーとして作用することが原因であり、過酸化水素添加量が多すぎても少なすぎても効率的な処理は行われず、またオゾン濃度によって過酸化水素添加量の最適値が変化することを示唆している。

Paillard らは、酸性領域では過酸化水素の解離が起こりにくいためにHO ラジカルの発生量が少なく、またアルカリ領域ではHO ラジカルの強力なスカベンジャーである炭酸イオンの効果が卓越して生成したHO ラジカルが無効消費されるため、オゾン／過酸化水素処理法が有効な領域はpH が6.5～8の間であるとしている²¹⁾。またDuguet らはオゾン処理に過酸化水素を添加することにより、有機物の除去効果が向上し、オゾンの気相から液相への移動が速やかになるとしている²⁰⁾。オゾンの気相から液相への移動速度が大きくなるのは、液相中のオゾン濃度がラジカル類との反応^{11,12)}により低くなるためであると考えられる。

オゾン／過酸化水素処理法の処理効果としては、オゾン単独処理の効果である脱色・脱臭、殺菌の効果に加え、HO ラジカルの酸化力を利用したCOD・TOCなどの有機物の低減、およびHO ラジカルの反応選択性の低さゆえの微量汚染物質の分解が考えられる。また、使用している酸化剤がオゾンと過酸化水素であり、これらは分解後には水や酸素となることから二次廃棄物が発生しないことも特徴である。しかし、オゾン／過酸化水素処理法は酸化処理技術であることから、無機物の除去は期待できず、窒素・リンなどの栄養塩類や重金属類などは酸化されてそのまま排出されることが考えられる。

なお、オゾン／過酸化水素処理法を装置的な観点から高効率化を検討した例は少なく、安永らがエジェクタ方式でオゾンを溶解させる場合、多段でオゾンを注入させることにより効果が上昇したとしている²²⁾程度

である。すなわち、オゾン／過酸化水素処理において効果的に処理を行うための条件など、詳細については明らかにされていない。

1-4 その他の促進酸化処理法

オゾン／過酸化水素処理法以外の促進酸化処理法で実用化および研究の進んでいるものとしては、過酸化水素／紫外線処理法、オゾン／紫外線処理法、真空紫外線処理法、光触媒法、オゾン／β線処理法などが挙げられる。それらは大別して紫外線を併用する方法と、それ以外の方法に分けられる。以下、各方法ごとに概説する。

1-4-1 紫外線併用法

紫外線を用いる促進酸化処理法としては、過酸化水素／紫外線処理法、オゾン／紫外線処理法、オゾン／過酸化水素／紫外線処理法、真空紫外線併用法、光触媒法などが挙げられる。

過酸化水素／紫外線処理法は、過酸化水素の共存下、被処理水に紫外線を照射することによってHOラジカルを発生させ、水中の汚濁物質を酸化分解しようとするものである。本法におけるHOラジカルの生成機構は、以下の式によるものとされている¹⁷⁾。



本法では過酸化水素濃度が過小の場合には十分なHOラジカルの生成量が得られず、促進酸化処理法の効果が発揮されないと考えられる。また、過酸化水素濃度が過大の場合にはHOラジカルが過酸化水素と反応して無効消費される割合が多くなり、添加した過酸化水素量に比べてその処理効果は低いものになると予想される。

オゾン／紫外線処理法におけるHOラジカルの生成機構は、(2-1-2)式により発生した過酸化水素が(2-1-1)式により紫外線を吸収して発生する機構と、オゾンと過酸化水素により発生する機構の2つが組み合わされたものと考えられている²³⁾。



したがって、溶存オゾン濃度が低い場合には(2-1-2)式の反応が進行せずにHOラジカルの生成量が低くなり、また溶存オゾン濃度が高い場合には生成したHOラジカルがオゾンと反応して無効消費されてしまい、

処理効果が低くなると推測される。

オゾン／過酸化水素／紫外線処理法は、過酸化水素濃度を高くしたオゾン／紫外線法であると考えられることでもある。しかし、前述のように過酸化水素濃度、オゾン濃度に最適値があると考えられることから、処理条件の設定によって処理効果が大きく変化すると考えられる。

以上の紫外線併用法において、通常有効であるとされる紫外線の主波長は **254nm** である。そのため、**254nm** の光の効率が低い低圧水銀ランプ、もしくはランプあたりの紫外線出力が大きい中圧・高圧ランプなどが一般的に使用される。低圧水銀ランプの中には、ランプ窓材によって **185nm** の波長の光を放出するものも存在する。波長 **200nm** 以下の紫外線は真空紫外線 (Vacuum Ultra Violet : VUV) と呼ばれ、この領域の光は水分子に吸収されて以下の反応により **HO** ラジカルと水素原子を生成する²⁴⁾。



発生した水素原子（水素ラジカル）は非常に速やかに溶存酸素やオゾンと反応し、ヒドロペルオキシラジカルや **HO** ラジカルを生成する²⁵⁾。このため、真空紫外線を用いることによって、通常の紫外線を用いるよりも大幅に処理効果が高くなることが報告されている²⁶⁾。

なお、Glaze らは、オゾン／紫外線法では、紫外線による直接分解が重要であることを示している²⁷⁾。これは、Leitis らによっても示されているように、紫外線併用法は **C-Cl** 結合の切断能力を有すること²⁷⁾に起因すると考えられる。促進酸化処理法をダイオキシン類の分解に適用した際の分解特性として、紫外線併用法では高塩素化物ほど高効率で除去されるのに対し、オゾン／過酸化水素処理法では低塩素化物ほど高効率で処理されていること²⁸⁾からもわかるように、紫外線併用法は紫外線による脱塩素反応の寄与が大きい。

また、紫外線併用法もオゾン／過酸化水素処理法と同様に、反応が非常に複雑でその解析が困難であるため、数値解析による検討がなされている^{29,30)}。

光触媒法は、酸化チタンなどの触媒に紫外線を照射することによって処理を行う方法である。光照射された酸化チタンの表面上には、**HO** ラジカル(2.8V)よりも高い酸化ポテンシャル (3.0V) が生じ³¹⁾、とくに光触媒をオゾンと併用する方法は、処理水中にチタンの溶解を引き起こさず³²⁾、有機物除去に対して相乗的に作用する³³⁾という特徴を有する。加えて **TOC** を低減させるためのランニングコストも低い³³⁾とされているが、本法は粉体状で触媒を添加しており、触媒を固定化することによる処理装置の簡略化、および触媒被毒に関する問題が解決されておらず、実用化にはさらなる研究が必要となる。

1-4-2 その他の方法

その他の促進酸化処理法として、超音波により **HO** ラジカルを発生させて非揮発性の化合物を処理する方法も検討されているが、紫外線併用法と比べると消費エネルギーは一桁高いものである³⁴⁾。オゾン/ β 線処理は、他の促進酸化処理法よりも **pH** 依存性が低いとされている³⁵⁾が、これについても安全性やコスト的な評価が必要となる。

また、2価の鉄イオンと過酸化水素を併用するフェントン法とは別に、酸化鉄と過酸化水素の併用によっても **HO** ラジカルが生成して水中の有機物を酸化分解することが示されており、重碳酸イオンの影響を受けにくい方法であるとされている³⁶⁾。さらに紫外線を併用してシュウ酸鉄と過酸化水素で処理する技術も提案されている³⁷⁾。しかしこれらの鉄を用いる方法は、鉄の回収が課題となる。

1-5 促進酸化処理法の比較

促進酸化処理法の実用性を、各種の処理法と比較しながら検討した例として、以下のようなものがある。

河野らは、下水二次処理水を対象としてオゾン単独処理法とオゾン/紫外線処理法を比較し、オゾン/紫外線処理法はオゾン単独処理に比べて **TOC**、**COD** を大幅に低減できる³⁸⁾としている。

DeWalle らは廃水から再生水を製造するための高度処理法として、逆浸透膜法、オゾン/紫外線法、過酸化水素/紫外線法、イオン交換法、活性炭吸着法およびそれらの組み合わせとして **14** 種のプロセスの **TOC** 除去能を比較した。その結果、逆浸透膜および過酸化水素/紫外線法が **TOC** 除去率 **95%** 以上でもっとも効果が高かった³⁹⁾としている。

これに対し、過酸化水素/紫外線法よりもオゾン/紫外線法の方が効果的な処理が行われるという報告もある。**Leitis** らはオゾン/紫外線法と過酸化水素/紫外線法を比較し、これらの処理法は **C-Cl** 結合の切断能力があること、処理には **pH**、標的物質濃度などが影響を与え、有機物の酸化にはオゾンもしくは過酸化水素のみでは十分な効率は得られず、過酸化水素/紫外線法はオゾン/紫外線法よりも効率は低い²⁷⁾としている。**Koepp** らは、オゾン/紫外線法、過酸化水素/紫外線法のフェノール分解能を比較した結果、オゾン/紫外線法の方が優れており、過酸化水素/紫外線法は過酸化水素量が多く必要である⁴⁰⁾としている。

一方、オゾン/過酸化水素処理法と他の促進酸化処理法の比較に関しても、いくつか報告されている。**Prados** らはフェントン法、オゾン/過酸化水素法、オゾン/過酸化水素/紫外線法でアトラジンの分解効果を検討したところ、フェントン法で **50%**、その他の方法で **90%** 以上の分解効率が得られ、オゾン/過酸化水

素法が技術的・経済的に優れている⁴¹⁾としている。**Allemane** らは、オゾン単独処理、オゾン／過酸化水素処理、オゾン／酸化チタン処理を比較した結果、**TOC** で評価するとオゾン／酸化チタン処理がもっとも優れていた⁴²⁾としている。また、オゾン／過酸化水素処理法を他の促進酸化処理法と比較した場合、装置の単純さおよび運転の容易さから実際的であるという報告もある¹⁾。

我々の研究グループでも、有機リン酸トリエステル類がオゾン／真空紫外線法、過酸化水素／真空紫外線法、オゾン／過酸化水素法、真空紫外線法で高効率で処理できることを確認している^{43,44)}。また、オゾン／真空紫外線法とオゾン／過酸化水素法を比較し、オゾン／真空紫外線法の方が効率が低いこと、硝酸は真空紫外線の効果を著しく妨害することを明らかにしている^{13,45)}。

以上のように、各促進酸化処理法を他の処理法と比較した例はいくつか存在するが、それぞれの報告で各方法の優劣が異なった結果となっている。これは、それぞれの報告で処理対象とした廃水が異なること、および各処理法の処理条件が異なることが原因であると考えられる。促進酸化処理法は処理条件によってその効果が大きく変化することを考慮すると、各処理法の効果の優劣は処理対象や処理条件によって大きく左右されるため、一般化することは現状では困難であり、各促進酸化処理法に関してさらに知見を蓄積し、理解を深める必要があると考えられる。

1-6 オゾン／過酸化水素処理法の実用性

オゾン／過酸化水素処理法の適用性および実用例に関する報告としては、浄水処理、下水処理、廃棄物最終処分場浸出水処理、および凝集改善などを目的としたものがある。

浄水処理に関連する研究としては、**Duguet** らは飲料水中のカビ様の臭気として問題になっているジオスミン、**2-MIB** に関し、通常のオゾン処理の条件でも十分に分解可能であるが、オゾン／過酸化水素処理を行うことにより、より高い除去効果が得られるとしている⁴⁶⁾。また別の研究において、オゾン／過酸化水素処理によりトリハロメタン前駆物質が低減されるとしている²⁰⁾。**Volk** らは、過酸化水素とオゾンの重量比が **0.35~0.4** の範囲内において、表流水の処理をオゾン単独処理の場合と比較した結果、オゾン／過酸化水素処理法は **DOC** 除去効果でオゾン単独処理法よりも優れていたとしている⁴⁷⁾。また **Tuhkanen** らは、オゾン処理、オゾン／過酸化水素処理、およびナノろ過処理の特性を検討するため、フミン質の多い表流水を対象とし、有機物、変異原性、**AOX**、色度および濁度の低減効果を検討している。その結果、**TOC**、色度および濁度の除去効果ではオゾン処理とオゾン／過酸化水素処理の差はほとんどなく、**AOX** ではオゾン処理で **50%**、

オゾン／過酸化水素処理では過酸化水素とオゾンの比によるが 75%以上の除去効果を示し、また変異原性の低減でも同様の傾向を示した。これに対し、ナノろ過ではいずれの指標においてもより高い除去率であったとしている⁴⁸⁾。

浄水処理においてオゾン／過酸化水素処理法は、ヨーロッパにおいて実際に稼働している^{49,50)}。塩素およびオゾン単独では分解困難な農薬類を分解することを目的とし、フランスでは少なくとも 24 カ所で導入され、またイギリスやオランダでも導入されている。

下水処理水に関しては、河相らにより $3 \text{ m}^3/\text{h}$ のパイロット装置を用いた検討が行われている。下水二次処理水を精密膜ろ過した水を対象とし、エジェクターを用いてオゾン溶解させるオゾン／過酸化水素処理法によって処理を行った後、生物活性炭処理を行うことによって TOC が 3 mg/l 以下の処理水が得られるとされている。Ames test による変異原性もすべて陰性であり、魚飼育試験でも良好な結果が得られ、45 円/ m^3 で水道水質基準に匹敵する処理水が得られたと報告されている^{51,52)}。また、五井らは下水処理水の COD_{Mn} 濃度を 5 mg/l 以下に低下させることを目的としてオゾン／過酸化水素処理法と好気性ろ床法との組み合わせによる処理実験を行い、オゾン単独処理よりもオゾン／過酸化水素処理の方が TOC、 COD_{Mn} とも効果的に低減可能であったとしている⁵³⁾。

廃棄物最終処分場浸出水の処理としては、ヨーロッパにおいて数カ所で導入されている⁵⁴⁾が、これらは色度、COD、TOC の除去が目的である。国内ではダイオキシン類分解処理を目的として適用された例が報告されている⁵⁵⁾。

一方、凝集改善として Paode らは、粒子の不安定化と粒子凝集に及ぼすオゾン処理とオゾン／過酸化水素法の効果を比較し、粒子の不安定化は両処理において、また凝集効果の改善は 2 mg/l 以下のオゾン添加、およびオゾン／過酸化水素処理において得られたと報告している⁵⁶⁾。また中川らはオゾン／過酸化水素処理を凝集の前処理で用いる実験を行い、凝集分離性が向上すると同時に凝集処理において発生する汚泥量を大幅に削減することができるとしている⁵⁷⁾。

以上のように、オゾン／過酸化水素処理法の実用性に関する検討は多岐にわたっている。これらのうち、浄水中の微量汚染物質の除去についてはヨーロッパを中心に実用化が進んでいること、および凝集改善法としてのオゾン／過酸化水素処理法は、HO ラジカルによる処理の効果であるかどうか不明であり、現状では促進酸化処理法と分類することが妥当であるかどうか不明であることから、本研究における研究対象からは除外することとした。したがって本研究では、オゾン／過酸化水素処理法の実用性の検討対象として廃

棄物最終処分場浸出水の処理、および下水処理水の有機物低減を目的とした高度処理を選定した。

2. 下水処理水の有機物低減に関する課題

現状の下水処理方法では、閉鎖性水域など放流先によっては自然の浄化能を上回る汚濁成分を放出している可能性もあり、川崎市では新たな COD 規制の導入の検討も行われている⁵³⁾。また内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）に代表される環境微量汚染物質に関する問題も注目されている。一方で下水処理水は都市域において安定した水資源として注目を浴びるようになっており、親水用水・修景用水・中水道・雑用水などの多くの分野への再利用が図られているが、再利用を行う場合はその用途によっては下水処理水をさらに処理する必要がある。これらはいずれも下水処理水中の有機物の低減が課題となっており、有機物の効率的な低減方法の開発が望まれている。そこで本節では、オゾン／過酸化水素処理法の下水二次処理水の処理への適用性について考察するため、下水処理水の再利用の現状、および下水処理水中の有機物を対象とした高度処理の必要性について整理した。

2-1 下水処理水の再利用

2-1-1 水資源の状況

かつて日本における水資源は、“空気と水はただである”という言葉に代表されるように、質的・量的に豊富であるというイメージが定着していた。これは、上水道が飲料水として安全かつ諸外国に比べて安価であることが理由であると考えられる。しかし実際には、日本における年平均降水量は 6,500 億 m^3 であり、全人口で除した一人あたりの年平均降水量は約 5,200 m^3 ／(年・人)で、世界平均の約 1/5 しかない⁵⁸⁾。したがって、必ずしも水資源が豊富であるとはいえない。

日本における水資源として利用可能な量は、1,700～2,000 億 m^3 ／年と推定されており、平成 6 年度における取水ベースの水使用実績は約 908 億 m^3 で、利用可能量の約 50%にあたる⁵⁸⁾。一方で、継続的な人口増・生活の都市型化に伴う一人あたりの水消費量の増加などにより、水需要は増加している。しかし、水資源の地域的偏りや周期的な渇水のため水の供給量は大きな増加を見込みにくく、水供給のための新たな水源を求めざるを得なくなっている。これに対し、水資源開発は継続的に行われているが、福岡県や関東平野における渇水は度々問題となっており、また環境への影響に対する配慮などから水資源開発自体が問題視される場合も多くなっている。さらに、農薬類や有機塩素化合物などの環境微量汚染物質による水源汚染の問題によって、新たな水源の確保はより困難になっている。このような状況下、水資源は有限であるとの認識が高ま

り、水の再利用が重要視されつつある。すなわち、今後は合理的な水循環システムを構築し、高度に水を利用することが重要になる。

水の循環利用を行うためには、その量はもちろんのこと、質的な側面に配慮する必要がある。環境基本法に基づく環境基本計画（平成 6 年 12 月閣議決定）では、「環境への付加が少ない循環を基調とする経済社会システムの実現」、「自然と人間の共生」、「環境保全に関する行動への参加」、および「国際的取り組みの推進」の 4 項目を長期的な目標に掲げている。このうち、「環境への負荷が少ない循環を基調とする経済社会システムの実現」の中で、「環境への負荷が水の自然的循環の過程における浄化能力を超えることがないよう、大気環境や土壌環境等を通じた水環境への負荷を把握しつつ、水質、水量、水生生物、水辺地を総合的にとらえ、水環境の安全性の確保を含め、水利用の各段階における負荷低減、水域生態系の保全などを総合的に推進する」としている⁵⁸⁾。

水はその用途によって要求される水質は様々である。例えば道路や植樹帯に散水する水としては、その量の確保は重要であるが、質的には環境に悪影響を与えないレベルの水質を満足していれば問題なく、飲料水基準を満たす必要はない。すなわち、水資源量が逼迫しつつある現在、その用途に応じた合理的・経済的な水の再利用が重要になると考えられる。

水の循環利用に関する取り組みは、建設省や農林水産省、国土庁、環境省などの省庁、香川県や横浜市、東京都などの自治体でも行われており、下水処理水の再利用、雨水の再利用などが実施段階に入っている。しかし、雨水はその供給量が不安定であることから、とくに安定的な水源として下水処理水への期待が高まっている。下水処理水量は晴天時の日平均で約 3000 万 m^3 /日であるが、現在下水処理水を再利用しているのは、下水処理場の内外を含めて約 250 万 m^3 /日であり、全処理水量の 8%程度が再利用されているにすぎない⁵⁹⁾。したがって、今後下水処理水を再利用する動きは活発化するものと考えられる。

2-1-2 下水の再利用状況とその技術

下水処理水を再利用する際には、その用途に応じた再処理が必要になる場合がある。水質基準もしくは指針値などとして、Table 2-2-1 のように水道水、親水用水、修景用水、散水用水、工業用水、水洗用水およびプール水などの水質基準が示されており、下水処理水を再利用する際には用途に応じてこれらの基準を満足することが望まれる。

ここでは、現状における再利用用途やそのための処理技術に関する動向について整理し、今後の方向性を

Table 2-2-1 各種水質基準および指針値（一部抜粋）

	水道水質基準	親水用水基準	修景用水基準	散水用水基準	工業用水基準	農業用水基準	水洗用水基準	プール水質基準
pH		5.8～8.6	5.8～8.6	5.8～8.6	6.5～8.0	6.0～7.5	5.8～8.6	5.8～8.6
SS (mg/l)						<100		
BOD (mg/l)		<3	<10					
COD (mg/l)						<6		
KMnO ₄ 消費量 (mg/l)	<10							<12
T-N (mg/l)						<1		
硝酸・亜硝酸イオン (mg/l)	<10							
T-P (mg/l)								
色度 (mg/l)	<5	<10	<40					
濁度 (度)	<2	<5	<10		<20			<3
臭気	※	※※	※※	※※				
味	※							
外観				※※			※※	
アルカリ度 (mg/l)					<75			
硬度 (mg/l)	<300				<120			
蒸発残留物 (mg/l)	<500				<250			
塩素イオン (mg/l)					<80			
鉄 (mg/l)					<0.3			
マンガン (mg/l)					<0.2			
溶存酸素 (mg/l)						>5		
電気伝導度 (mS/cm)						<0.3		
大腸菌群数 (個/100ml)		<50	<1000	N.D.			<10	
残留塩素 (mg/l)				<0.4			※※※	0.4～1
MBAS (mg/l)	<0.2							

※…異常でないこと

※※…不快でないこと

※※※…保持されていること

出典

水道水質基準

厚生省 水道法（改正） H4. 12

親水用水基準

建設省「下水処理水の修景・親水利用水質検討マニュアル(案)」 H2. 3

修景用水基準

建設省「下水処理水の修景・親水利用水質検討マニュアル(案)」 H2. 3

散水用水基準

建設省「下水処理水循環利用技術指針(案)」 S56. 3

工業用水基準

工業用水道事業施行令 S33. 10

農業用水基準

農林水産技術会議 S46. 10

水洗用水基準

建設省「下水処理水循環利用技術指針(案)」 S56. 3

プール水質基準

厚生省 遊泳プール水質基準 H4. 7

検討するための資料とすることを目的として、下水道統計⁵⁹⁾を基に整理した結果を以下に記述する。なお、下水道統計では下水処理水の再利用を処理場内での再利用（200 万 m³/日）と処理場外での再利用（48 万 m³/日）に分類しているため、ここでも同様に分類した上で整理した。また下水道統計では、下水処理水の再利用水量については、各処理技術別および各用途別には示されていないため、ここではその件数のみについて検討を行った結果を示した。なお、本研究において下水処理水を再利用するために処理する技術を再処理技術と記述することとする。

1) 下水処理場外での処理水再利用

下水処理場外における下水処理水の再利用導入状況の変遷を Fig. 2-2-1 に示す。1970 年代までは導入実績は少ないが、1980 年代以降増加していた。とくに 1990 年以降は 7 年間で 121 件の導入実績となっており、近年急速に再利用が進んでいる。

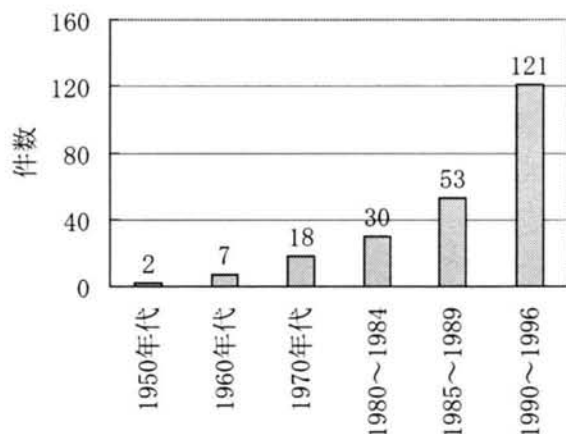


Fig. 2-2-1 下水再利用導入状況の変遷

再処理技術の稼働状況を Fig. 2-2-2 に示す。下水

処理水を再利用する際、塩素消毒した処理水をその

まま利用している場合が 27.3%と最も多く、ついで急速ろ過処理が 26.0%となっていた。さらに、二次処理水をそのまま利用している場合も 23.4%となっており、高度処理設備を設けずに二次処理水もしくは塩素消毒水を用いている場合が全体の約 50%を占めていた。これに比較的簡易な処理であるストレーナ、急速ろ過を加えると全体の約 80%を占めることになり、現状では下水再利用のほとんどがそのままもしくは比較的簡易な処理で再利用されていることが示唆された。オゾン処理など比較的高度な処理を行っている場合もあるが、これらは親水用水など、より清澄な水質が要求される場合に適用されていると考えられる。

再処理技術のうち、稼働件数が多いものの採用状況の変遷を Fig. 2-2-3 に示す。再利用の導入件数が増加するとともに各再利用技術も導入件数が増加している傾向があるが、凝集処理のみは他の再処理法に比べて導入件数の増加が少なかった。なお、本節においては凝集ろ過などの組み合わせ処理も凝集処理に含めている。

下水処理水を再利用する場合の用途を Fig. 2-2-4 に示す。再利用用途としては、散水用水が 34.2%で最も多く、修景用水、洗浄用水なども多くなっている。Table 2-2-1 の再利用水水質基準および指針値によれば、散水用水および水洗用水は pH と殺菌に関する項目

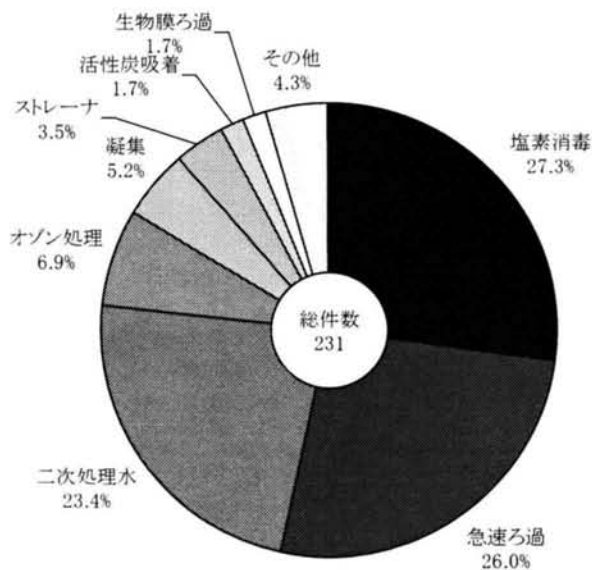


Fig. 2-2-2 再処理技術の稼働状況

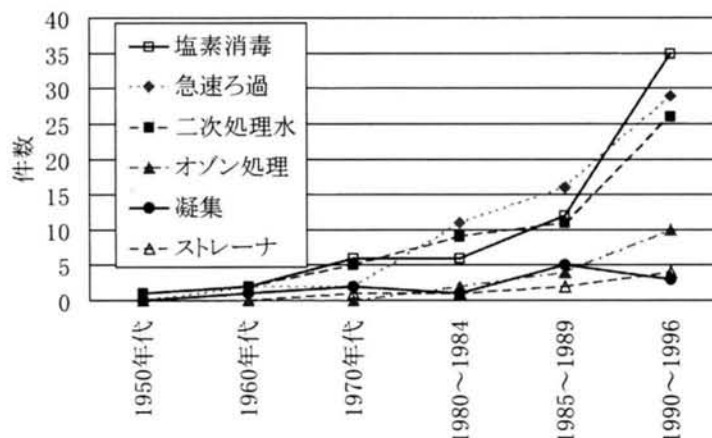


Fig. 2-2-3 再処理技術の採用状況の変遷

が設定されているのみであり、塩素消毒水（放流水）をそのまま利用できるために再利用件数も多くなっているものと考えられる。修景用水、親水用水についてはBODおよび色度の基準が設定されており、下水二次処理水をそのまま利用できない場合もあるが、近年の急速ろ過の普及、オゾン処理の導入により再利用用途として増加したの
と考えられる。

また、再利用用途の採用状況を Fig. 2-2-5 に示す。ここでも再利用件数の増加とともに各用途の件数も増加しているが、とくに新たに再利用技術の導入が不要な散水用水、洗浄用水の増加が顕著であることが認められた。修景用水の増加も多くなっているが、これは急速ろ過の普及に伴って増加したことが原因であると考えられる。これに対し、工業用水はあまり増加していない傾向となっていた。

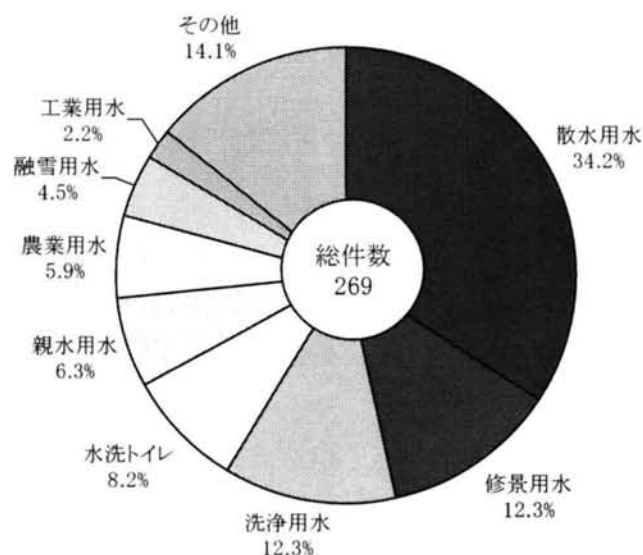


Fig. 2-2-4 下水処理水の再利用用途

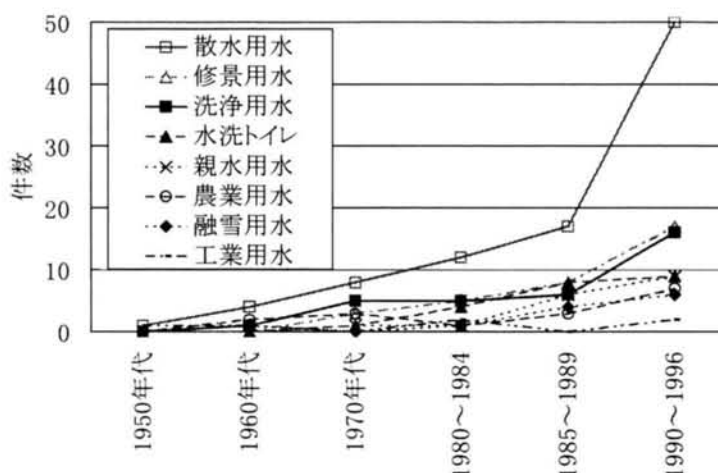


Fig. 2-2-5 再利用用途の採用状況の変遷

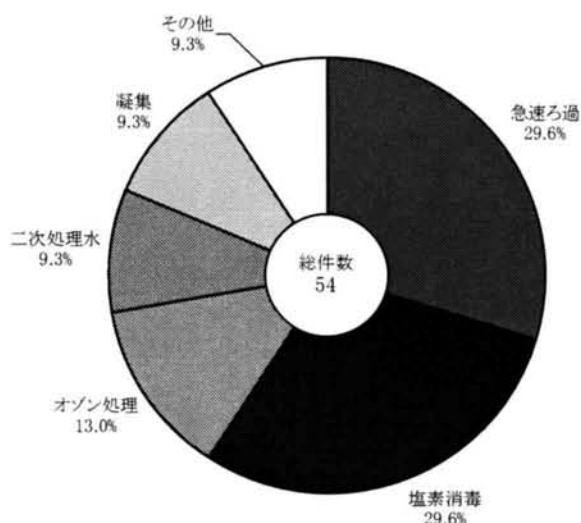


Fig. 2-2-6 修景用水の再処理法

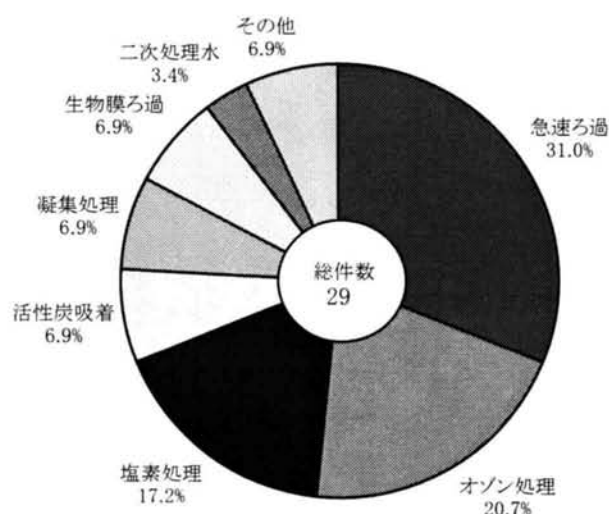


Fig. 2-2-7 親水用水の再処理法

これは Table 2-2-1 のように、工業用水として要求されるのは主に無機物の低減化であり、下水処理水は無機物が比較的高濃度で含まれるため、用途として適しない場合が多いことが原因と考えられる。

次に修景用水として再利用する場合の再処理方法を、Fig. 2-2-6 に示す。修景用水として再利用を行う場合は、急速ろ過を用いる場合が 29.6%と最も多くなっている。修景用水では BOD としてより高度な水質が要求されるため、二次処理水を利用する割合が低下し、オゾン処理などの高度な再利用技術を適用する割合が増加しているものと考えられる。

Fig. 2-2-7 に親水用水の再利用技術を示す。親水用水では、とくに色度に関する基準が 10 度以下と厳しいため、オゾン処理の割合が増加し、二次処理水の割合が減少していると考えられる。

2) 下水処理場内での処理水再利用

Fig. 2-2-8 に、下水処理場内における再利用用途を示す。処理場内では処理場外と異なり、消泡用水、ポンプ封水、ろ布・沈砂洗浄水など、下水処理工程における用水に用いられることが多くなっている。

Fig. 2-2-9 に再処理方法別の件数を示す。場内における再利用では、前述のように機械などの洗浄水としての用途が多いため、急速ろ過やストレーナにより下水処理水中の夾雑物や固形物を除去するのみで再利用されている場合が約 85%を占めている。

以上より、現状における下水処理水の再利用に関する動向については、下水処理水の再利用が普及しつつあること、再利用用途としては下水処理場外での再利用の場合は散水用水など特別な処理を必要としない用

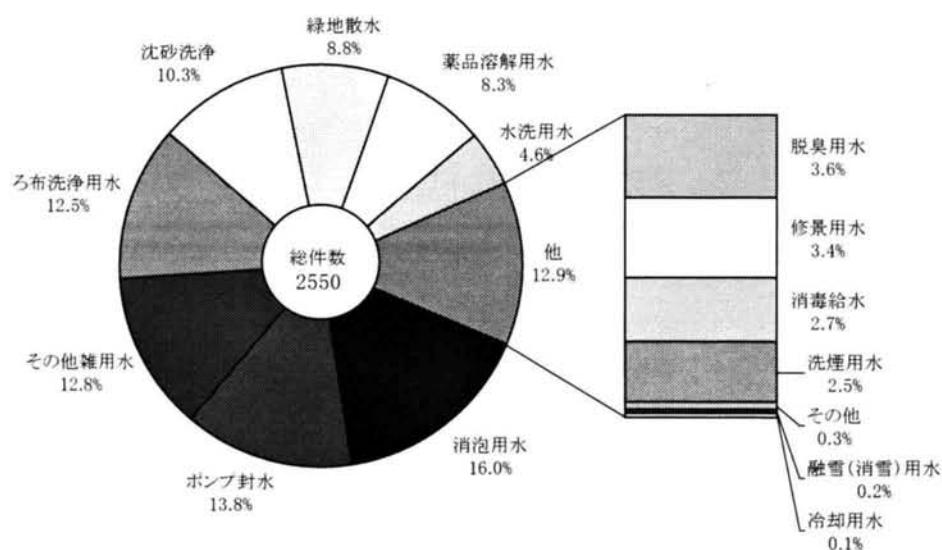


Fig. 2-2-8 場内再利用の用途

途が多く、下水処理場内では機械用水など SS を除去するのみで再利用できる用途が多いといえる。

しかし、前述のように今後も下水処理水の再利用は広がるものと考えられる。現状では簡易な処理で再利用が可能で高度な水質を要求されない用途が多くなっていたが、水の循環利用が推進されること、とくに快適な都市空間の創造など親水用水や修景用水としての利用も広がるものと予想されることを考慮すると、今後はより高度な水質が求められる再利用用途も増加するものと予想される。

したがって、低コストで有機物を効率よく低減させる処理方法の確立が望まれる。

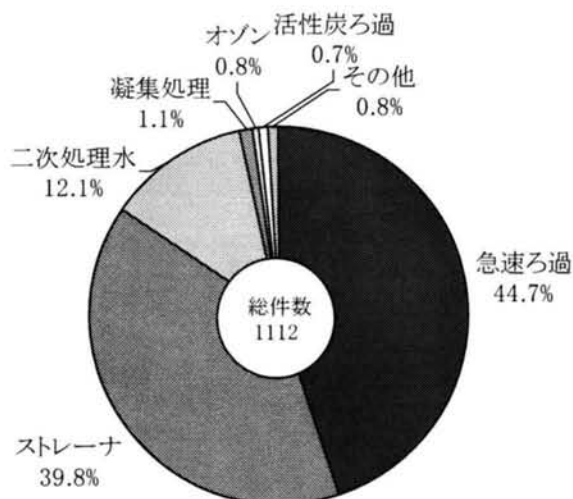


Fig. 2-2-9 場内再利用の再処理方法

2-2 下水処理水の高度処理に関する問題

公共用水域における富栄養化は窒素・リンが原因物質であり、下水処理水の窒素・リン濃度を低減させることが問題となって久しい。この対策として、生物処理において嫌気性処理、無酸素処理、好気性処理を組み合わせた方法が開発され、下水においてもその導入が各処理場において進められている。

しかし、これらの栄養塩類以外にも下水処理水が問題となる場合があることが報告されている。この問題を大別すると、閉鎖性水域における環境の自浄作用を上回る汚濁負荷の流入による水域汚染、および環境微量汚染物質による汚染に分類される。以下、それぞれについて概説する。

2-2-1 汚濁負荷の削減

湖沼・内海・内湾等の閉鎖性水域は、外部と水の交換が行われにくく、汚濁物質が蓄積しやすいため水質の改善や維持が難しい。そのため、閉鎖性水域の環境基準達成率は河川や海域に比べて低く推移している。閉鎖性水域における平成 8 年度の環境基準の達成率を COD でみると、東京湾、伊勢湾はそれぞれ約 60%、約 55%で依然として低い状況である。また、湖沼は 42%と特に低い状況にある⁶⁰⁾。

閉鎖性海域の水質改善には、その海域に流入する汚濁負荷量の削減が肝要であり、水質総量規制が制度化されている。総量規制制度では、現行の排水基準では環境基準の達成が困難な海域として東京湾、伊勢湾、

瀬戸内海が指定され、COD 削減が目標とされている⁶⁰⁾。

このような状況において、各自治体では COD 規制をさらに強化することが検討されており、川崎市では COD 規制を新たに設けようとしている⁵³⁾ことなど、環境保全およびより良好な水循環システム構築のため、有機物の汚濁負荷を低減することが課題となっている。

2-2-2 環境微量汚染物質に関する問題

下水道法によれば、下水道の役割としては「都市の健全な発達および公衆衛生の向上に対する寄与」、「公共用水域の水質保全に資すること」とされている⁶¹⁾。しかし、現在の処理水の排出基準は必ずしも生態系保全の観点からは定められていない。そのため、下水処理水はしばしば水生生物に対して毒性を示す⁶²⁾とされている。

しかし、下水処理水の毒性を物理化学的分析法によって定量することは困難である。これは、下水処理水中に含有されている化学物質が非常に多岐にわたり、また微量であるために同定が困難であること、各化学物質の生体への作用が明らかになっていないこと、および化学物質が複合効果を有する場合もあることが原因である。このような状況下、生物を用いて生物に対する影響そのものを評価する手法であるバイオアッセイが、多種類の物質が含まれる水の影響を総合的に評価する手法として注目されており、下水試験方法にも生物毒性試験、生物濃縮性試験、および変異原性試験などが導入されている⁶³⁾。アメリカではバイオアッセイを用いた下水処理水の毒性削減評価プログラムが提案されており⁶²⁾、またドイツでは廃棄物最終処分場浸出水の放流水基準としてバイオアッセイが適用され、その他の欧米各国でも導入が進んでいる⁶⁴⁾。

下水処理水の毒性をバイオアッセイによって評価した例として、以下のようなものが挙げられる。松原らは急性毒性試験である **Microtox test**、変異原性試験である **umu test**、緑藻を用いて下水処理水の評価したところ、流入下水で認められた急性毒性、変異原性、藻類の生殖阻害性は下水処理水では大きく低減されていたと報告している^{65,66)}。一方、**Takigami** らは急性毒性と変異原性を同時に評価する方法である **rec-assay** を用いて評価を行い、下水処理水は変異原性を有する場合があるとしている⁶⁷⁾。

下水処理水中の内分泌攪乱化学物質に関しても報告されている。滝上らは下水処理プロセスにおいて、**yeast estrogen screen** 法および **ELISA** (**enzyme-linked immunosorbent assay**) 法により、内分泌攪乱化学物質およびヒトの女性ホルモンである **17 β -estradiol** の濃度を測定し、下水放流水の女性ホルモン様物質は **17 β -estradiol** でほぼ説明できるとしている⁶⁸⁾。また一方では、**Montagnani** によれば、河川における女

性ホルモン様物質はそのほとんどが下水処理水に由来しているとしている⁶⁹⁾。

さらに、イギリスでは下水の放流口付近において、ニジマスやローチ（コイの一種）がノニルフェノールの作用によりメス化し、またフランスではセーヌ川の下水処理施設の放流口近くの未成熟のウナギが、まるで成熟したメスのような反応を示した⁷⁰⁾ことが報告されている。これらはバイオアッセイによる評価ではなく、また下水処理水との関連を立証する必要があるが、下水処理水中の内分泌攪乱化学物質が環境に影響を及ぼす可能性を示した事項と受け止めるべきである。

バイオアッセイは用いる手法によって結果が異なることがあり、現状では環境や人体への影響と直接結びつけられるものではなく、評価結果をもって人体への影響や環境への負荷を議論することは危険である⁷¹⁾。しかし、上記のような報告が存在することを考慮すると、今後下水処理水中の環境微量汚染物質の削減を講じることが望まれる。

以上のように、下水処理水中の有機分および環境微量汚染物質を低減することは、下水の再利用や下水による汚濁負荷の低減を考慮すると、今後重要になると考えられる。本研究でとりあげたオゾン／過酸化水素処理法はこれらの課題を解決する技術となりうると考えられるため、本研究では下水処理水をオゾン／過酸化水素処理した場合の、有機物および環境微量汚染物質の処理特性を検討することとした。

3. 廃棄物最終処分場浸出水処理の課題

近年社会問題となっているダイオキシン類は、焼却飛灰中などに高濃度で含有されたまま廃棄物最終処分場に埋め立てられてきている。またその他にも様々な廃棄物が埋立てられていることから、浸出水中にはダイオキシン類をはじめとする種々の環境微量汚染物質が含有されている。さらに、焼却灰など無機系埋立物の割合が多くなって浸出水の塩濃度が高くなるなど、従来の浸出水処理システムでは対応できない問題が顕在化しつつある。このため、浸出水処理に求められる処理効果は、従来の **BOD**、**COD** などの水質項目を排水基準以下に低減させるのみではなく、ダイオキシン類をはじめとする環境微量汚染物質の低減も要求されるようになりつつある。そこで本節では、浸出水処理システムにおいて現在問題となっている事項、およびこれに対応する処理システムの動向と課題について整理した。

3-1 浸出水処理の現状と課題

3-1-1 浸出水質の変化

最終処分場における浸出水処理施設は、流入する浸出水の水質を設定した放流水質にまで処理し得るものであり、流入する浸出水の水量および水質の変動に対応できるものでなければならない⁷²⁾と定義されている。しかし、現在の浸出水処理施設は、近年の廃棄物量の増大と質の多様化を背景として定義にかかわらない様々な問題を抱えている。埋立廃棄物の質は、ゴミ減量化対策の推進や社会的意識の向上およびリサイクル化による排出量の減少により、有機成分の多かった直接埋立が減少傾向にある。さらに、粗大ゴミ処理施設や破碎処理施設および焼却処理施設の拡充により、不燃物と焼却残渣といった無機性ゴミが主体になってきている。また、廃棄物処理法改正、ダイオキシンガイドライン策定にともなって、焼却飛灰が特別管理一般廃棄物に指定され、灰の適性処理として溶融などの中間処理を行った上で埋め立て処分しなければならなくなった。このように、埋立廃棄物の質が変化するとともに廃棄物最終処分場浸出水もその水質が徐々に変化しつつあり、従来の浸出水処理システムでは考慮されていなかった問題が発生しつつある。

その問題は、大別すると無機物に関する問題と有機物に関する問題である。無機物に関する問題としては、新たに排水基準の設けられた除去の困難な **B**、排水基準として厳しい基準が設けられている **Se**、要監視項目に挙げられている **Mo**、**Ni** などの微量無機物質が溶出すること、浸出水中の **Ca** 濃度が高いために処理工程で固形物が析出すること、および排水の塩素イオン濃度が高く、下流での水利用に影響を及ぼすことが挙げ

られる⁷³⁾。また、有機物に関する問題としては、社会問題となっているダイオキシン類および内分泌攪乱化学物質をはじめとする環境微量有機汚染物質の溶出がある。環境微量有機汚染物質の問題については、未規制物質も多いためその評価法も含めて今後大きな問題になると予想される。これらの問題を解決し、また最終処分場より放流される水質に対する不安を払拭して最終処分場の用地確保を容易にするためにも、より信頼できる浸出水処理システムの確立が望まれている。

3-1-2 ダイオキシン類に関する問題

ダイオキシン類は人類史上最強の毒物とよばれ、急性および慢性毒性として塩素座瘡や肝機能・血液成分異常、色素過多、視覚・聴覚・味覚などの感覚異常、神経性疾患などが発現するとされている。また、発ガン性、催奇形性、変異原性、および生殖阻害効果も指摘されており^{74,75)}、ベトナムにおける枯葉剤散布やイタリヤ・セベソ事件などでその危険性が発現した。

ダイオキシン類は人工の化学物質とされ、その生成過程には様々な可能性があるが化学工業と燃焼工程が最も重要である⁷⁴⁾とされている。化学工業としてはPCBや農薬であるクロロニトロフェン中などに不純物として含まれていることが明らかとなっており⁷⁶⁾、燃焼工程では廃棄物焼却炉が発生量が多いと考えられている⁷⁴⁾。とくに日本における大気環境中のダイオキシン類濃度は、1990～1996年の調査結果ではアメリカ、ドイツ、イギリス、スウェーデンなどの諸外国よりも1桁高い値となっており、これは廃棄物の減量化を目的とした焼却の寄与が大きいと考えられている⁷⁴⁾。このため平成12年にはダイオキシン類対策特別措置法が成立し、ダイオキシン類抑制策が推進されつつある。

廃棄物最終処分場では、ダイオキシン類を高濃度で含有していると考えられる焼却飛灰などが問題となる。廃棄物最終処分場に持ち込まれたダイオキシン類は、そのほとんどがそのまま処分場内に蓄積されることになる²⁸⁾が、一部が浸出水中に溶出して環境を汚染する原因となる可能性もある。

廃棄物研究財団では、平成9年に浸出水中のダイオキシン類濃度を13ヶ所の最終処分場において測定し、14～16 pg-TEQ/lの処分場が3ヶ所、7～8 pg-TEQ/lの処分場が2ヶ所、およびそれ以外は2 pg-TEQ/lであったとしている⁷⁷⁾。ダイオキシン類の存在形態としては、溶解性のものに比べてSSなどに吸着している粒子体の濃度が高く、比率としては60～80%のものが粒子体である場合が多い。ダイオキシン類濃度と他の水質指標との関連としては、処理方式ごとにみればCOD、SS、TOCとダイオキシン類濃度に比例関係がある傾向が認められた。また、ダイオキシン類は通常の浸出水処理工程である程度除去されており、原水濃度が

100 pg/l 以上の場合は 95%以上の除去率が多く、またそれ以下の原水でも 30～90%程度が除去されている結果となった²⁸⁾。

平成 12 年のダイオキシン類対策特別措置法の施行により、ダイオキシン類の環境基準は 1 pg-TEQ/l、排水基準は 10 pg-TEQ/l に設定されたが、これは生物による濃縮を考慮しておらず、今後改正もありうるとされている。実際、他国の状況と比較すると非常に高い基準値となっており、例えばアメリカでは EPA により生物濃縮による高濃度汚染を防ぐために 0.013 pg-TEQ/l という基準が設定されている⁷⁴⁾。

3-2 新しい浸出水処理システム

以上のように無機塩類、環境微量汚染物質の問題は従来の浸出水処理システムでは考慮されていなかった問題であり、これに対応すべく様々な浸出水処理技術が検討されている。高濃度無機塩類に関しては、現在電気透析などの方法が実用化されていることから、問題となるのは特に環境微量汚染物質であり、ここではとくに環境微量有機汚染物質の除去方法の開発動向について述べる。

環境微量汚染物質に対応する方法のひとつとして、膜処理を用いる技術が検討されている。寺島らは、浸出水処理に膜処理を適用することによって、塩類のみでなく難分解性有機物や有害物質の除去が可能である⁷⁸⁾とし、葛らは RO (Reverse Osmosis ; 逆浸透) 膜処理の前処理として MF (Microfilter ; 精密ろ過) 膜処理の有効性を確認できたとしている⁷⁹⁾。また、金はセラミック膜を用いて膜分離活性汚泥法による模擬浸出水に関する実験を行い、低圧逆浸透膜を併用することによって難分解性有機物と無機塩類が除去されることを示している⁸⁰⁾。

しかし、膜処理法は凝集処理、ろ過処理および吸着処理と同様、環境微量汚染物質を濃縮する方法であり、濃縮された廃棄物を処理することが課題となる。すなわち、膜処理法を適用する場合には、濃縮廃水の処理が問題となる。牛越らは、RO 膜モジュールを浸出水処理に適用することにより、浸出水中の塩類・難分解性有機物も同時に除去可能であるとし⁸¹⁾、膜処理において発生する濃縮排水の処理については、濃縮・乾燥後、加熱精製して工業塩として再利用が可能であるとしている⁸²⁾。しかし、廃棄物最終処分場の立地条件を考慮すると、この濃縮廃水の処理技術が適用可能であるのはごく一部の浸出水処理システムに限定されると予想される。

一方、環境微量有機汚染物質を分解除去する方法としては、生物処理、酸化分解処理が提案されている。生物処理では、微生物と粉末活性炭を同時に包括固定化した活性炭を用いてジベンゾフランの生物処理特性

を検討したところ、初期濃度 3.7 mg/l を 4 日間で完全に分解が可能であった⁸³⁾とされている。また白色腐朽菌を用いたダイオキシン類分解の研究も報告⁸⁴⁾されているが、菌の栄養基質および保存法など、未解明の部分が多く、実用化にはかなりの年月が必要になるとされている。

酸化分解法としては、ダイオキシン類の分解除去を目的とした KPEG（水酸化カリウムとポリエチレングリコールの反応物）による処理、オゾン処理や促進酸化処理法による処理が報告されている。Tiernan ら、Rogers らは、ダイオキシン類を含んだ液状有害廃棄物やこれが吸着した廃活性炭に KPEG を注入して分解する実験を行ったところ、高効率で分解除去が可能であったとしている^{85,86)}。

Mark らはオゾン単独処理によるダイオキシン類分解能を実験的に検討し、pH 5 ではダイオキシン類の低減は困難であるが、pH 10 では HO ラジカルの酸化反応によりダイオキシン類は効果的に分解されること、ダイオキシン類のうち高塩素化物ほど反応速度が遅いこと、さらに GC-MS による分析結果から、オゾンによるダイオキシン類の基本構造の破壊が予想される⁸⁷⁾としている。また、田中、堀井らはオゾン／紫外線処理法によるダイオキシン類分解実験を行い、高効率で分解可能であること⁸⁸⁻⁹¹⁾を明らかにしている。葛らはオゾン／過酸化水素／紫外線法を用いて浸出水原水中のダイオキシン類除去テストを行い、63～74%の除去効果が得られたとしている⁹²⁾。

一方、須藤らは紫外線照射によるダイオキシン類分解法の効果として、脱塩素化反応によりダイオキシン類の濃度低下が起こるとしている⁹³⁾。これは、オゾン注入率が低い条件でオゾン／紫外線処理を行った場合、高塩素化物は低減されたが低塩素化物については原水よりも濃度が増加した場合もあることから想定される事項である²⁸⁾。

以上のように、ダイオキシン類をはじめとする環境微量有機汚染物質の分解除去システムとしては、膜処理法は濃縮廃水処理の問題があり、生物処理は実用レベルに達していないと考えられるため、酸化処理法がもっとも実用的であると考えられる。とくに促進酸化処理法は、ダイオキシン類が高効率で分解可能であり、またダイオキシン類以外の環境微量汚染物質の分解除去効果も期待できることから有望視されており、国内でも導入が進んでいる。なお本章第 1 節で述べたように、ヨーロッパでは廃棄物最終処分場浸出水の処理として促進酸化処理法が適用されている実績があり、オゾン／紫外線法が採用される場合が多い⁵⁴⁾とされているが、直接埋立が主流のヨーロッパと不燃物埋立が主流の日本では浸出水質が異なること、ヨーロッパにおける促進酸化処理法の導入目的は色度・COD・TOC の低減であり、環境微量汚染物質の分解除去は必ずしも目的とはされていないことを考慮すると、各促進酸化処理法の日本における浸出水への適用性を確認してお

く必要がある。

以上の事項に鑑み、本研究では廃棄物最終処分場の浸出水処理システムとしてのオゾン／過酸化水素処理法の適用性について、各種促進酸化処理法の処理特性について実験的に比較し、さらに現在最も問題となっているダイオキシン類の処理性能について実験的に検討を行い、評価することとした。

第2章 参考文献

- 1) Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. (1987) The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone Science & Engineering, Vol.9, pp.335-352
- 2) 守永健一(1972)基礎科学選書9 酸化と還元、p.221、裳華堂
- 3) World'95 (1995) World Environmental Congress Abstract
- 4) 日本化学会編(1990)活性酸素種の化学、季刊化学総説 No.7、pp.13-15、学会出版センター
- 5) Miura, K., Ueda, T., Shinriki, N., Ishizaki, K., Harada, F. (1984) Degradation of nucleic acid with ozone IV Specific internucleotidic bond – cleavage of ozone – treated transfer ribonucleic acid with aniline – acetate, Chem. Pharm. Bull., Vol.32, pp.651-657
- 6) William Pryngly, H. (1983) Experimental Rate Constants and Reactor Considerations for the Destruction of Micropollutants and Trihalomethane Precursors by Ozone with Ultraviolet Radiation, Environmental Science & Technology, Vol.17, pp.743-747
- 7) Blum, D.J.W., Suffet, I.H., Duguet, J.P. (1993) Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Organic Chemicals in Water, Proceedings of Eleventh Ozone World Congress, Vol.2, pp.S-20-6-S-20-13
- 8) 小坂浩司(1999)オゾン／過酸化水素処理による微量汚染物質とフミン酸の分解無機化特性に関する研究、京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士論文
- 9) Gulyas, H., Bismarck, R., Hemmerling, L. (1995) Treatment of Industrial Wastewater with Ozone/Hydrogen Peroxide, Water Science & Technology, Vol.32, No.7, pp.127-134
- 10) 越後信哉、山田春美、松井三郎、川西正祐、宍田健一(1995) ESR を用いた促進酸化反応系におけるヒドロキシラジカルの検出、第50回土木学会年次学術講演会講演概要集2-(B)、p.1056

- 11) Buxton,G.V., Greenstock,C.L., Helman,W.P., Ross,A.B. (1988) Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O⁻) in Aqueous Solution, J. Phys.Chem. Ref. Data, Vol.17, No.2, pp.513-886
- 12) Yao,D.C.C., Haag,W.R., Mill,T.(1992) Kinetic Features of Advanced Oxidation Processes for Treating Aqueous Chemical Mixtures, Proceedings of the 2nd International Symposium Chemical Oxidation, pp.112-139
- 13) 越後信哉、山田春美、松井三郎、宍田健一(1996)オゾン／真空紫外線処理とオゾン／過酸化水素処理の特性比較、第5回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.16-19
- 14) Echigo,S., Yamada,H., Matsui,S., Kawanishi,S., Shishida,K.(1996)Comparison Among O₃/VUV, O₃/H₂O₂, VUV and O₃ Processes for The Decomposition of Organophosphoric Acid Triesters, Water Science & Technology, Vol.34, No.9, pp.81-88
- 15) Hoigne,J., Bader,H.(1979)Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutions, Ozone Science & Engineering, Vol.1, pp.73-85
- 16) Hoigne,J., Bader,H.(1976)The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions, Water Research, Vol.10, pp.377-386
- 17) 宗宮功編(1993)新版オゾン利用の新技术、pp.79-87、三秀書房
- 18) Kawaai,Y., Hirotsuji,J., Ikeda,A., Nakayama,S.(1996)New Approach for Optimization of Ozone-Hydrogen Peroxide Combination System, Proceedings of 12th World Ozone Congress of the International Ozone Association, Vol.1, pp.279-290
- 19) 越後信哉(1997)オゾン／過酸化水素処理とオゾン／真空紫外線処理の特性に関する研究－標的物質の相違および共存物質の及ぼす影響について－、京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士論文
- 20) Duguet,J.P., Brodard,E., Dussert,B., Mallevialle,J.(1986)Improvement in the Effectiveness of Ozonation of Drinking Water through the Use of Hydrogen Peroxide, Ozone Science & Engineering, Vol.7, pp.241-257
- 21) Paillard,H., Brunt,R., Dore,M.(1988) Conditions Optimales D'application Du Systeme Oxydant Ozone-Peroxyde D'hydrogene, Water Research, Vol.22, No.1, pp.91-103
- 22) 安永望、河相好孝、広辻淳二(1998)過酸化水素添加オゾン処理における高効率反応器の開発、第32回日本水

- 23) Peyton,G., Glaze,W.(1988) Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone, Environmental Science & Technology, Vol.22, pp.761-767
- 24) Loraine,G.A.(1993) Short Wave Length Ultraviolet Photolysis of Aqueous Carbon Tetrachloride, Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol.10, No.2, pp.185-194
- 25) Sehested,K., Holcman,J., Hart,E.J.(1983) Rate Constants and Products of the Reaction of e_{aq}^- , O_2^- , and H with Ozone in Aqueous Solution, J. Phys. Chem., Vol.87, pp.1951-1954
- 26) 山田春美、越後信哉、松井三郎(1996)オゾン／真空紫外線処理とオゾン／過酸化水素処理の諸特性とその比較、PPM、No.12、pp.16-21
- 27) Leitis,E., Zeff,J.D.(1986)Utilization of UV and Ozone or Hydrogen Peroxide for Wastewater Treatment, US DOE Report, DOE-CE-40568-T-1, pp.192-220
- 28) 廃棄物研究財団(1999)平成 10 年度 最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究 報告書
- 29) Hong,A., Zappi,M.E., Kuo,C.H., Hill,D.(1996)Modelling Kinetics of Illuminated and Dark Advanced Oxidation Processes, Journal of Environmental Engineering, Vol.122, No.1, pp.58-62
- 30) 小浦克之、宗宮功(1997)オゾンー紫外線併用法によるフミン酸分解の反応モデル化に関する研究、第 6 回日本オゾン協会年次研究講演会、pp.131-134
- 31) Fujishima,A.(1995) Photocatalytic Reaction for Environmental Applications, World Environmental Congress Abstract, p.226
- 32) Paillard,H., Dore,M., Bourbigot,M.M.(1991)Prospects Concerning Applications of Catalytic Ozonation in Drinking Water Treatment, Proceedings of 10th Ozone World Congress, Vol.1, p.313
- 33) 野口寛、加賀美理恵、久住美代子、佐藤茂雄(1998)オゾンと二酸化チタンを組み合わせた水質浄化方法ー水質浄化に必要なエネルギーの評価ー、第 7 回日本オゾン協会年次研究講演会、pp.141-144
- 34) Roblee,D.C., Melro,P.J., Jensen,J.N.(1995) Sonolysis of Trichloroethylene and Hexachlorobutadiene, World Environmental Congress Abstract, pp.188-199
- 35) Gehringer,P., Eschweiler,H.(1996) The Use of Radiation-Induced Advanced Oxidation for Water Reclamation, Proceedings of 18th IAWQ Biennial International Conference, Vol.4, pp.40-47

- 36) Lin,S., Gurol,M.D.(1996) Heterogeneous Catalytic Oxidation of Organic Compounds by Hydrogen Peroxide, Proceedings of 18th IAWQ Biennial International Conference, Vol.5, pp.48-55
- 37) Safarzadeh-Amiri,A., Bolton,J.R., Cater,S.R.(1997) Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water, Water Research, Vol.31, No.4, pp.787-798
- 38) 河野孝、島田豊、中本靖二(1998)オゾン／紫外線併用処理プロセスによる下水二次処理水の高度処理、第7回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.149-152
- 39) DeWalle,F.B., Light,W.G., Chian,E.S.K.(1982)Organic Carbon Removal by Advanced Waste Water Treatment Processes, Environmental Science & Technologies, Vol.16, pp.741-746
- 40) Koepp,T., Koether,M., Brueckner,B., Radeke,K-H.(1993)Abbau von Phenol in Waessriger Loesung durch Photolytische Oxidation mit Ozon und/oder Wasserstoffperoxid, Chem. Technik, Vol.45, No.5, pp.401-403
- 41) Prados,M., Paillard,H., Roche,P.(1995)Hydroxyl Radical Oxidation Processes for the Removal of Triazine from Natural Water, Ozone Science & Engineering, Vol.17, pp.183-194
- 42) Allemane,H., Delouane,B., Paillard,H., Legube,B.(1993)Comparative Efficiency of Three Systems (O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3/TiO_2) for the Oxidation of Natural Organic Matter in Water, Ozone Science & Engineering, Vol.15, pp.419-432
- 43) 越後信哉、山田春美、松井三郎、宍田健一(1995)促進酸化プロセスによる有機リン酸トリエステル類の酸化に関する研究、第4回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.97-100
- 44) 越後信哉、山田春美、松井三郎、宍田健一(1995)リン酸トリエステル類をモデル物質とした促進酸化プロセスの特性に関する基礎的研究、第29回日本水環境学会年次研究発表会講演集、p.39
- 45) 越後信哉、山田春美、松井三郎、宍田健一(1996)紫外線を用いた酸化処理におけるターゲット物質濃度の影響に関する研究、第30回日本水環境学会年次研究発表会講演集、p.373
- 46) Duguet,J.P., Brodard,E., Dussert,B., Mallevialle,J.(1989)Geosmin and 2-Methylisoborneol removal using Ozone or Ozone/hydrogen Peroxide Coupling, Proceedings of 9th World Ozone Congress of the International Ozone Association, Vol.1, pp.709-719
- 47) Volk,C., Roche,P., Renner,C., Paillard,H., Joret,J.C.(1993)Effects of Ozone-Hydrogen Peroxide Combination on the Formation of Biodegradable Dissolved Organic Carbon, Ozone Science & Engineering, Vol.15, pp.405-418

- 48) Tuhkanen,T.A., Kainulainen,T.K., Vartiainen,T.K., Kalliokoski,P.J.(1994)The Effect of Preozonation, Ozone/Hydrogen Peroxide Treatment, And Nanofiltration On The Removal of Organic Matter from Drinking Water, Ozone Science & Engineering, Vol.16, pp.367-383
- 49) 杉光英俊(1998)水環境におけるオゾンの利用状況、水環境学会誌、Vol.21、No.3、pp.126-132
- 50) Rice,R.G.(1997) Ozone-Advanced Oxidation Processes-Current Commercial Realities, Proceedings of 13th World Ozone Congress of the International Ozone Association, Vol.1, pp.559-564
- 51) 河相好孝、安永望、広辻淳二(1998)過酸化水素添加オゾン処理法を用いた下水処理水の高度処理、第35回下水道研究発表会講演集、pp.753-755
- 52) 安永望、河相好孝、広辻淳二(1998)過酸化水素添加オゾン処理法による水再生技術(2)、第7回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.145-148
- 53) 五井正季、西村孝彦、小田川国男、中川創太、佐久間博司(1998)促進酸化法を利用したCOD除去プロセスの検討、第35回下水道研究発表会講演集、pp.738-740
- 54) Rice,R.G.(1996)Ozone-Advanced Oxidation Processes- Current Commercial Realities, Proc., Applications and Optimization of Ozone for Portable Water Treatment, pp.73-84
- 55) 青田圭治、宮前博子、中津久裕、一瀬正秋(2001)浸出水処理施設におけるダイオキシン類除去装置設計例、第22回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.339-341
- 56) Paode,R.D., Chandrakanth,M.S., Amy,G.L., Gramith,J.T., Ferguson,D.W.(1995) Ozone Versus Ozone/Peroxide Induced Particle Destabilization and Aggregation: A Pilot Study, Ozone, Vol.17, No.1, pp.25-51
- 57) 中川創太、三島浩二(1999)AOP処理によるゴミ埋立て地浸出水の凝集性の改善、水環境学会誌、Vol.22、No.4、pp.308-312
- 58) 日本オゾン協会(1999)都市における水再生、循環システムへのオゾン利用に関する調査研究、平成10年度河川整備基金助成事業報告書
- 59) (社)日本下水道協会(1998)平成8年度版下水道統計 行政編、pp.1226-1273
- 60) 環境庁(1999)平成10年度環境白書
- 61) 下水道ハンドブック編集委員会編(1997)最新下水道ハンドブック、pp.53、(株)建設産業調査会
- 62) デービス L フォード編、松井三郎、井手慎司監訳(1996)環境毒性削減：評価と制御、pp.201-262、環境技術研究協会

- 63) 建設省都市局下水道部、厚生省生活衛生局水道環境部監修(1997)下水試験方法 上巻、pp.353-564、(社)日本下水道協会
- 64) 大迫政浩、田所正晴、塚田敏之、和田桂子、水本正浩、飯泉太郎、中村寛治、坂井るり子、岩島清(1997)廃棄物埋立処分場における有害性モニタリングへの生物学的アプローチー埋立管理とモニタリング(2)ー、用水と廃水、Vol.39、No.9、pp.805-819
- 65) 松原正明、田中宏明、南山瑞彦(1997)バイオアッセイの下水試料等への適用性の検討(その2)、第34回下水道研究発表会講演集、pp.215-217
- 66) 松原正明、原田新、南山瑞彦、石井信之、田中宏明(1998)緑藻類および発光細菌を用いた下水処理水の生物に対する影響評価、第35回下水道研究発表会講演集、pp.239-241
- 67) Takigami,H., Matsui,S., Matsuda,T., Shimizu,Y.(1999) *Bacillus Subtilis* Rec-assay : a Powerful Tool for the Detection of DNA Damaging Substances in the Water EnvironmentーProspect for Assessing Potential Impact of Pollutants from Stabilized Wastes, STAB.&ENV.99, pp.417-421
- 68) 滝上英孝、松田知成、松井三郎(1998)環境水中エストロゲン様物質の検出・評価、日本内分泌攪乱化学物質学会第1回研究発表会講演集、p.44
- 69) Montagnani,D.B., Puddefoot,J., Davie,T.J.A., Vinson,G.P.(1996)Environmentally Persistent Oestrogen-like Substances in UK River Systems, Water and Environmental Management, Vol.10, No.6, pp.399-406
- 70) Cadbury,D.著、古草秀子訳(1998)メス化する自然、集英社
- 71) 内海英雄(1996)バイオアッセイの新しい流れ、水環境学会誌、19(10)、pp.758-763
- 72) 厚生省水道環境部監修(1989)廃棄物最終処分場指針解説、(社)全国都市清掃会議、p.112
- 73) 最終処分場技術システム研究会(1997)設計研究グループ 浸出水処理システム分科会 平成8年度報告書
- 74) 宮田秀明(1999)ダイオキシン、岩波新書 605、岩波書店
- 75) 酒井伸一(1998)ゴミと化学物質、岩波新書 562、岩波書店
- 76) 長谷川熙(1999)農薬とダイオキシン汚染、AERA、1999.5.17号、pp.28-30
- 77) 廃棄物研究財団編(1998)平成9年度 最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究 報告書
- 78) 寺島泰、尾崎博明(1997)浸出水処理への膜分離法の適用、廃棄物学会誌、Vol.8、No.7、pp.547-552
- 79) 葛甬生、田中俊博、伊藤三郎(1997)逆浸透法による浸出水の高度処理、廃棄物学会誌、Vol.8、No.7、pp.540-546

- 80) 金時凌(1997)膜分離法による浸出水の高度処理、環境衛生工学研究、Vol.11、No.2、pp.26-34
- 81) 牛越健一、梶山吉則、小林俊幸、土谷聡(1997)膜ろ過技術による浸出水処理、廃棄物学会誌、Vol.8、No.7、pp.553-562
- 82) 花嶋正孝、島岡隆行、牛越健一、水上俊一、桂健治(1999)浸出水膜濃縮水からの工業塩回収技術の開発、第20回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.332-334
- 83) 朴哲、梶内俊夫、稲森悠平、矢野正健(1996)活性炭共存微生物包括固定化法によるジベンゾフランの処理特性、水環境学会誌、Vol.19、No.4、pp.315-322
- 84) 高田智(1998)ダイオキシン類の白色腐朽菌による分解の可能性、第23回日本環境化学会講演会予稿集、pp.35-40
- 85) Tiernan,T.O., Wagel,D.J., Vanness,G.F., Garrett,J.H., Solch,J.H.(1990)Dechlorination of Organic Compounds Contained in Hazardous Wastes, ACS. Symp. Ser, No.422, pp.236-251
- 86) Rogers,C.J., Kornel,A., Peterson,R.L.(1987)Mobile KPEG Destruction Unit for PCBs, DIOXINS and FURANS in Contaminated Waste, PB Rep., PB-87-2331-51, pp.361-365
- 87) Mark,D.V.D., Rony Joel,A., Rump,H.H.(1988)Chemical Treatment Methods 52 dioxin: treatment with ozone, 42nd purdue university industrial waste conference proceedings, pp.499-507
- 88) 田中勝、松沢裕、井上雄三、大迫政浩、渡辺征夫(1996)ごみ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究、平成5年度国立試験研究機関公害防止等試験研究成果報告書、pp.10-1-10-47
- 89) 田中勝、松沢裕、井上雄三、大迫政浩、渡辺征夫(1997)ごみ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究、平成6年度国立試験研究機関公害防止等試験研究成果報告書、pp.10-1-10-27
- 90) 川西敏雄、堀井安雄、益崎守生、塩山昌彦(1998)最終処分場浸出水の高度処理ー塩類除去、ダイオキシン類除去ー、用水と廃水、Vol.40、No.7、pp.29-33
- 91) 川西敏雄、堀井安雄、有元健太郎、田中勝(1997)最終処分場埋立浸出水中のダイオキシンの処理、都市清掃、Vol.50、No.218、pp.272-275
- 92) 葛甬生、二見賢一、田中俊博、伊藤三郎、勝倉昇、藤田賢二(1999)AOP法による浸出水ダイオキシン類の分解除去、第20回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.338-340
- 93) 須藤雅弘、山口宏、大垣陽二(1993)紫外線照射によるダイオキシン類の分解、廃棄物学会論文誌、Vol.4、No.4、pp.861-864

第3章 オゾン／過酸化水素処理法の処理特性の検討と高効率システムの構築

1. 概論

近年、微量ではあるが有害な物質による水質汚染が注目され、特に人体に対して蓄積性を有する微量有機物質による環境汚染が進行していることが多数報告されている¹⁾。これらの環境微量有機汚染物質を除去するためには、現状の生物処理法に加えてさらに高度に廃水を除去する技術が必要となる。

一方、オゾンによる消毒・殺菌や脱色、脱臭を目的とした実際の処理プラントが下水処理場などにおいて導入されつつあり、効果を上げている。しかし、殺菌や脱色・脱臭のみではなく COD 等の有機物除去や難酸化性物質の分解を目的とした処理を行う場合には、オゾンの酸化力は弱く、十分な効果は得られない。したがって前述のような環境微量有機汚染物質の分解に関しては効力を持たない場合も多い²⁾。

これに対し、オゾンよりも酸化力の強いHO ラジカルを用いて水の高度処理を行う促進酸化処理法 (Advanced Oxidation Processes、以下 AOPs と記す) が研究されている³⁾。AOPs は脱色・脱臭、殺菌に加え、COD の低減、環境微量有機汚染物質の分解除去が同時に可能である方法として近年注目を集めている。AOPs には様々な方法があり、オゾンと過酸化水素を併用する方法、オゾンと紫外線を併用する方法、過酸化水素と紫外線を併用する方法、オゾンと過酸化水素、紫外線の3者を併用する方法、紫外線に代えて真空紫外線を用いる方法、光触媒を用いる方法などが代表として挙げられる²⁾。しかし、これらのAOPsについては実験の報告が主となっているだけであり、高効率な実装置への展開や最適な処理条件の設定などに関する検討はほとんどされていない場合が多い。

これは、以下のような事項が理由として考えられる。すなわち、HO ラジカルはその反応性の高さ故に非常に不安定である。HO ラジカルは種々の有機物と反応し、その反応には選択性がほとんどないといわれており、微量の共存物質によって分解されて酸化力を消失する。特にHO ラジカルは、有機物の酸化によって生成した重炭酸イオンはもちろん、HO ラジカルの生成に必要なオゾンや過酸化水素とも反応するため、溶液中のオゾンや過酸化水素の濃度変動により処理効果が変化してしまう。さらには、オゾンの散気方法や過酸化水素添加方法、処理水質など様々な要因により処理効果は影響を受けると考えられる。しかし、オゾンや過酸化水素を含めた種々の物質および操作因子の影響を実験的に把握することは、多種多様な反応が関与するため容易ではない。

したがって、オゾン／過酸化水素処理法の定量的な評価を行う場合、実験のみで行うことは誤解を招く結果

を導出する危険性もある。このような事態を避けるためには、実験を行うとともにモデルを構築して解析を行い、その両者の結果により検討を行うことが適切と考えられる。

そこで本章では、オゾン／過酸化水素処理法の基礎的な処理特性を抽出し、高効率な処理システムを構築することを目的として検討を行った。第2節ではオゾン／過酸化水素処理法における基本的な処理特性を把握するため、TOC除去に関する各操作因子の影響を実験的に検討した。第3節ではオゾン／過酸化水素処理法の数理モデルを提案し、第2節の実験結果によってその検証を行った。第4節では、検証した数理モデルを解析することにより TOC の除去に対する様々な因子の処理に与える影響を推測し、また数理モデルに微量有機汚染物質の項を加えてオゾン／過酸化水素処理法の主目的の一つである微量有機汚染物質の分解除去効果への各種因子の与える影響について考察した。さらに、第5節では数理モデルの解析結果を基に高効率な処理装置として多段処理システムを提案し、実験的にその効果を検証した。

2. 操作因子の TOC 除去へ与える影響

2-1 はじめに

第2章1-3で述べたように、オゾン／過酸化水素処理法における処理効果は様々な操作因子の影響を受ける。このため、実験を行うとともに数理モデルを構築して解析を行い、その両者の結果により検討を行うことが適切と考えられる。そこで本節では、まず実験的に操作因子の処理効果に与える影響を検討することを目的とし、操作因子のうちとくに過酸化水素添加量、オゾンガス濃度、オゾンガスの散気方法、およびオゾンガス量に注目して検討を行った。

2-2 実験方法

2-2-1 実験装置

実験は、Fig. 3-2-1 に示す装置において行った。

Fig. 3-2-1 はポンプ（二国機械工業製、15UPD02S）においてガスを引き込み、オゾン溶解する装置である。このポンプは負圧によりオゾンガスを吸引してポンプ内で気液混合させ、平均 $50\mu\text{m}$ の微細な気泡を発生させることができる。また、気泡径の影響を検討するため、対照実験として散気管を用いてオゾン注入を行う実験も行った。散気管

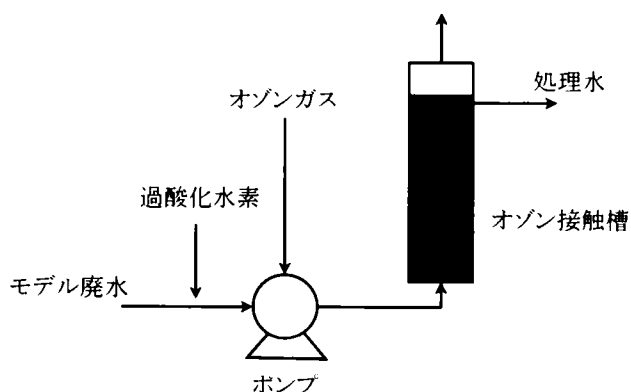


Fig. 3-2-1 実験装置概念図

を用いてオゾン注入を行う実験も行った。散気管

より発生する気泡径は、平均 3 mm であった。オゾン接触槽は直径 350 mm 、有効水深 900 mm の円筒形（有効容量 87 L ）のものをを用いた。

オゾンは PSA (Pressure Swing Adsorption) 酸素発生器（小島製作所製、MOX-4）により発生させた酸素ガスをオゾン発生器（小島製作所製）にてオゾン化し、実験装置に供給した。

2-2-2 実験条件

本節では、オゾンもしくは過酸化水素単独により分解されないことから酢酸を被処理物質として選定し、水道水に酢酸濃度 10 mg/l となるよう添加して調製した酢酸溶液（ $\text{pH } 6.9$ 、 $\text{TOC } 5.5\text{ mg/l}$ ）をモデル廃水として処

理テストを行った。モデル廃水流量は 150 L/h (SV 1.8 h⁻¹) で一定とした。

オゾンガス流量は 10 L/h で一定とし、オゾンガス濃度は実験条件により 20～85 g/Nm³ の間で調整した。

また、過酸化水素は市販薬（和光純薬製、30%溶液）を 10 倍希釈して実験装置に供給することとし、添加量を 0～40 mg/l として処理に与える影響を検討した。

2-2-3 分析項目および方法

オゾンガス濃度の測定には、紫外線吸光式オゾンガス濃度計（荏原実業製、EG-2001）を用いた。また、過酸化水素濃度については DMP 法（ネオクプロインの還元による吸光度測定）^{4,5)}を用いた。酢酸は TOC（島津製作所製、TOC-500）を分析することにより評価した。

2-3 実験結果および考察

2-3-1 過酸化水素添加量の影響

Fig. 3-2-1 に示したシステム（以下、微細気泡と記す）を用いた場合の過酸化水素添加量と TOC 除去率および処理水過酸化水素濃度の関係を Fig. 3-2-2 に示す。なお、実験時のオゾンガス濃度は 85 g/Nm³ であった。本実験条件においては、過酸化水素添加量が 5 mg/l 程度のところで除去率約 18%で極大値となっており、オゾンと過

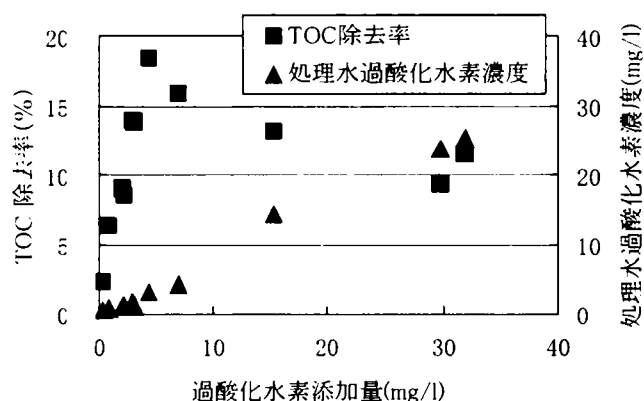


Fig. 3-2-2 過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係

酸化水素による AOP には過酸化水素添加量に最適値が存在することが認められた。また、処理水に残留する過酸化水素の濃度は過酸化水素添加量に対して直線的に増加する傾向となっており、既存の研究²⁾と同様の傾向が認められた。

過酸化水素添加量に最適値が存在することは、過酸化水素が存在しなければ処理が効率的に進まないこと、および過酸化水素が高濃度で被処理水中に存在することによって、HO ラジカルによる酸化反応に対して悪影響を及ぼすことを示している。過酸化水素は強酸化剤に対し、還元剤としての性質を有していることから過酸化水素自体が HO ラジカルに対してスカベンジャーとなっており、そのため HO ラジカルが発生しても過酸化水素と反応して消滅する割合が多くなるため、過酸化水素添加量が大きい場合には処理効率が低くなると考え

られる。

なお、オゾン／過酸化水素処理法では、過酸化水素とオゾンの比を最適化することが重要である²⁾とされている。本実験で得られた過酸化水素とオゾンの比は、添加量としてモル換算で1.24であり、既存の報告²⁾にある1以下という値とは大きく異なる値となっている。ただし、この比の最適な範囲は有機物の濃度と有機物の特性、およびオゾンガス濃度に依存する²⁾とされており、対象とする排水の性状や処理条件によって大きく異なると考えられる。なお、過酸化水素とオゾンの比については、本章4-2-2でもふれる。

2-3-2 オゾンガス濃度の影響

Fig. 3-2-3 に、微細気泡の場合にオゾンガス濃度以外は一定とした場合の、オゾンガス濃度と TOC 除去率および処理水過酸化水素濃度の関係を示す。すなわち、過酸化水素添加量 2.5 mg/l の条件下ではオゾンガス濃度が大きくなるほど TOC 除去率も大きくなることが認められた。

また、処理水中の過酸化水素濃度は、オゾンガス濃度の増加とともに直線的に減少する傾向が認められた。

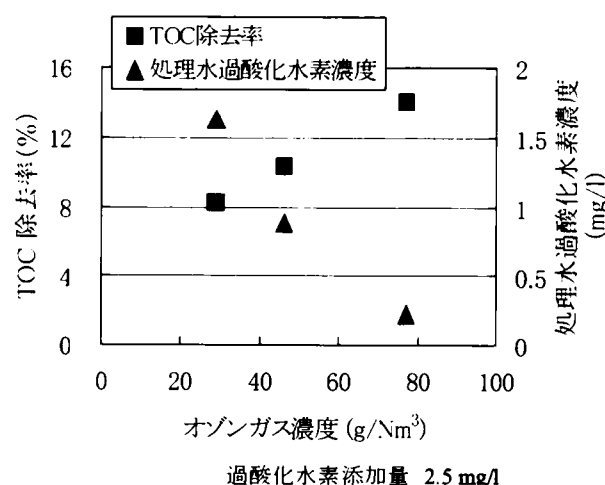


Fig. 3-2-3 オゾンガス濃度と TOC 除去率の関係

これは、オゾンガス濃度の増加とともに溶存オゾン濃度も増加し、この結果過酸化水素が水中での反応に消費されたためと考えられる。

2-3-3 オゾンガスの散気方法の影響

オゾンガスの散気方法として、散気管を用いたシステムにおける実験結果を Fig. 3-2-4 に示す。なお、実験条件としては散気方法を変更した以外は Fig. 3-2-2 の場合と全く同様である。微細気泡の場合に得られた結果 (Fig. 3-2-2) よりも散気管を用いたシステムでは除去率が低く、過酸化水素添加量の最適値が

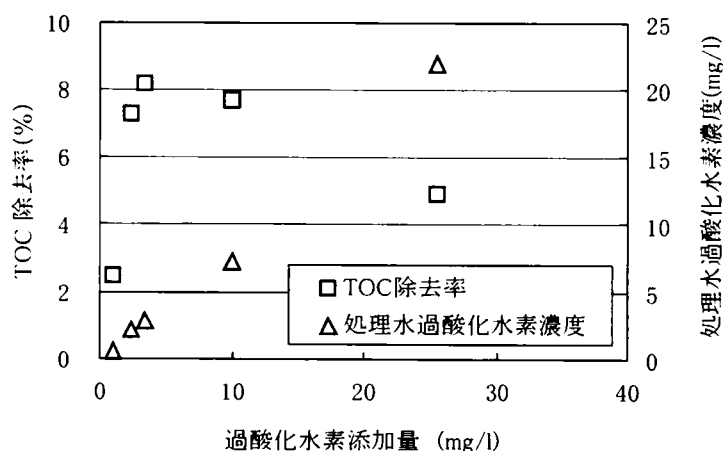


Fig. 3-2-4 過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係
—散気管の場合—

小さいことが認められた。また、処理水中の過酸化水素濃度は、Fig. 3-2-2 の場合と同様に過酸化水素添加量の増大にともなって、直線的に増加する傾向が認められた。

微細気泡と散気管を用いたシステムの最も大きな違いは、気泡径の大きさである。気泡径の大きさが異なり、同量のオゾンを入力しても気液界面積、すなわち総括オゾン移動容量係数が大きく異なり、単位時間当たりのオゾンの気相から液相への移動量も異なる。実際、オゾン吸収率は微細気泡の場合では99%以上、散気管を用いた場合では約40%であったことから、反応に関与できるオゾン量が両者の間に大きな差があるため、TOC除去率も大きく異なったものと考えられる。

2-3-4 オゾンガス量の影響

微細気泡の場合ではポンプの性能上 G/L 比（ガスと液の体積比）を 0.08 よりも大きくできないため、オゾンガス量の影響の検討に関しては散気管によるシステムを用いて実験を行った。なお、オゾンガス濃度は 70 g/Nm³、過酸化水素添加量は 1.2 mg/l とした。結果を Fig. 3-2-5 に示す。オゾンガス量に関しては、オゾン供給量を大きくしても除去率に限界があることが認められた。また、処理水中の過酸化水素濃度は、G/L 比の増加とともに減少する結果となった。これより TOC 除

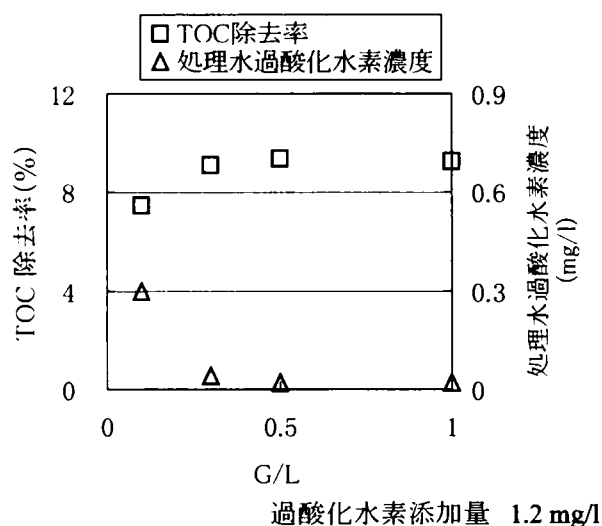


Fig. 3-2-5 ガス液比(G/L)と TOC 除去率の関係

去率に限界があるのは、G/L 比の増大にともなって溶存オゾン濃度が高くなり、過酸化水素の消費量が大きくなったために過酸化水素が不足すること、および総括オゾン移動容量係数が低いためにオゾンが吸収されずに系外に排出されることが原因と考えられる。

3. 数理モデルの構築とその検証

3-1 はじめに

オゾン／過酸化水素処理法に関する検討を行う場合、前述のように実験を行うとともに数理モデルを併用して詳細な解析を行うことが適切である。オゾンと過酸化水素を含めたラジカル反応をシミュレートするモデルとしては、SBH モデル⁶⁾がある。しかし、これは化学反応のみに着目したものであり、オゾンの気相から液相への溶解速度の影響は考慮されていない。オゾン／過酸化水素処理法ではオゾンは液相中に溶解しているものが主として反応に関与していると考えられるが、通常オゾンはガスとして供給されるため、オゾンの気相から液相への溶解速度、すなわち物質移動が律速になる場合には処理に大きな影響を与えることが予想される。したがって、SBH モデルでは実際の結果を必ずしも再現できるものにはならない。また、Kawaai らはオゾンの気相から液相への移動を考慮して検討を行っている⁷⁾が、これはガス流量を変化させた場合の総括物質移動係数を考慮しているものであって、気泡径の大きさの影響を考慮しておらず、またバッチ式の実験結果の数値解析であるために現実的な処理方式である連続処理に適用できるとは限らない。

さらに上述のモデルは、実際の反応を大きく簡素化していることもあり、前述の理由と併せて処理を行う際の傾向は把握できても実際の処理反応を再現する結果が得られにくいと考えられる。そのため、本節においては関連する化合物の反応式を再度抽出し、かつオゾンの気相から液相への物質移動を気泡径の影響を含めて考慮し、連続処理方式であることを前提としてモデルを構築することを試みた。さらに構築したモデルを前節の実験結果をもって検証した。

3-2 数理モデルの構築

ここでは、3-2-1 でモデル化において考慮した反応、3-2-2 で気液間の物質移動について論じ、これらをまとめて最終的に3-2-3 で提案するモデルを述べる。

3-2-1 モデルにおいて考慮した反応

モデル構築において考慮した反応式を Table 3-3-1⁸⁹⁾に示す。なお Table 3-3-1 中では、未知物質 A、B、および未知数 α 、 β を以下のように考えて設定した。

A は酢酸を主体とする化合物とした。水道水中に含有されていた有機物は TOC 測定値で 1.5 mg/l であった

Table 3-3-1 数値解析モデルにおいて考慮した反応^{8,9)}

Serial No.	Reaction						Reaction rate constant	
1	O ₃	+	HO ⁻	→	HO ₂ ·	+	O ₂ ⁻ ·	7.0 × 10 (1/(M·sec))
2	O ₃	+	HO ₂ ⁻	→	HO ₂ ·	+	O ₃ ⁻ ·	2.8 × 10 ⁶ (1/(M·sec))
3	O ₃	+	H ₂ O ₂	→	H ₂ O	+	2O ₂	6.5 × 10 ⁻³ (1/(M·sec))
4	O ₃	+	HO·	→	HO ₂ ·	+	O ₂	1.1 × 10 ⁸ (1/(M·sec))
5	O ₃	+	O ₂ ⁻ ·	→	O ₃ ⁻ ·	+	O ₂	1.5 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
6		HO ₃ ·		→	HO·	+	O ₂	1.4 × 10 ⁵ (1/sec)
7	HO·	+	H ₂ O ₂	→	H ₂ O	+	HO ₂ ·	2.7 × 10 ⁷ (1/(M·sec))
8	HO·	+	HO ₂ ⁻	→	O ₂ ⁻ ·	+	H ₂ O	7.5 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
9	HO·	+	CO ₃ ²⁻	→	HO ⁻	+	CO ₃ ⁻ ·	3.9 × 10 ⁸ (1/(M·sec))
10	HO·	+	HCO ₃ ⁻	→	CO ₃ ⁻ ·	+	H ₂ O	1.5 × 10 ⁷ (1/(M·sec))
11	HO·	+	H ₂ CO ₃	→	HCO ₃ ·	+	H ₂ O	1.0 × 10 ⁶ (1/(M·sec))
12	CO ₃ ⁻ ·	+	H ₂ O ₂	→	HO ₂ ·	+	HCO ₃ ⁻	4.3 × 10 ⁵ (1/(M·sec))
13	CO ₃ ⁻ ·	+	HO ₂ ⁻	→	O ₂ ⁻ ·	+	HCO ₃ ⁻	3.0 × 10 ⁷ (1/(M·sec))
14	O ₃ ⁻ ·	+	HO·	→	O ₂ ⁻ ·	+	HO ₂ ·	6.0 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
15	O ₃ ⁻ ·	+	HO·	→	O ₃	+	HO ⁻	2.5 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
16	HO ₂ ·	+	O ₂ ⁻ ·	→	O ₂	+	HO ₂ ⁻	9.7 × 10 ⁷ (1/(M·sec))
17	HO·	+	HO·	→		H ₂ O ₂		5.5 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
18	HO ₂ ·	+	HO·	→	H ₂ O	+	O ₂	7.1 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
19	HO·	+	O ₂ ⁻ ·	→	HO ⁻	+	O ₂	1.0 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
20	HO·	+	HO ₃ ·	→	H ₂ O ₂	+	O ₂	5.0 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
21	HO ₃ ·	+	HO ₃ ·	→	H ₂ O ₂	+	2O ₂	5.0 × 10 ⁹ (1/(M·sec))
22	HO ₃ ·	+	O ₂ ⁻ ·	→	HO ⁻	+	2O ₂	1.0 × 10 ¹⁰ (1/(M·sec))
23	HO ₂ ·	+	HO ₂ ·	→	H ₂ O ₂	+	O ₂	8.7 × 10 ⁵ (1/(M·sec))
24	CO ₃ ⁻ ·	+	O ₂ ⁻ ·	→	CO ₃ ²⁻	+	O ₂	6.5 × 10 ⁸ (1/(M·sec))
25	CO ₃ ⁻ ·	+	O ₃ ⁻ ·	→	O ₃	+	CO ₃ ²⁻	6.0 × 10 ⁷ (1/(M·sec))
26		HO ₂ ·		→	O ₂ ⁻ ·	+	H ⁺	8.0 × 10 ⁵ (1/sec)
27	O ₂ ⁻ ·	+	H ⁺	→		HO ₂ ·		5.0 × 10 ¹⁰ (1/(M·sec))
28	HCO ₃ ⁻	+	H ⁺	→		H ₂ CO ₃		4.7 × 10 ¹⁰ (1/(M·sec))
29		H ₂ CO ₃		→	HCO ₃ ⁻	+	H ⁺	2.1 × 10 ⁴ (1/sec)
30	CO ₃ ²⁻	+	H ⁺	→		HCO ₃ ⁻		4.7 × 10 ¹⁰ (1/(M·sec))
31		HCO ₃ ⁻		→	CO ₃ ²⁻	+	H ⁺	2.2 × 10 (1/sec)
32	CO ₃ ⁻ ·	+	H ⁺	→		HCO ₃ ·		5.5 × 10 ¹⁰ (1/(M·sec))
33		HCO ₃ ·		→	CO ₃ ⁻ ·	+	H ⁺	6.3 × 10 ³ (1/sec)
34		HO ₃ ·		→	O ₃ ⁻ ·	+	H ⁺	3.3 × 10 ² (1/sec)
35	O ₃ ⁻ ·	+	H ⁺	→		HO ₃ ·		5.2 × 10 ¹⁰ (1/(M·sec))
36	H ⁺	+	HO ⁻	→		H ₂ O		1.4 × 10 ¹¹ (1/(M·sec))
37		H ₂ O		→	H ⁺	+	HO ⁻	2.5 × 10 ³ (1/sec)
38	H ₂ O	+	HO ₂ ⁻	→	H ₂ O ₂	+	HO ⁻	5.7 × 10 ⁴ (1/(M·sec))
39	H ₂ O ₂	+	HO ⁻	→	H ₂ O	+	HO ₂ ⁻	5.0 × 10 ⁸ (1/(M·sec))
40	A	+	HO·	→	αH ₂ CO ₃	+	αHCO ₃ ·	8.5 × 10 ⁷ (1/(M·sec))
					+	(1-α)B	+	βHO ₂ ·
41	B	+	HO·	→	H ₂ CO ₃	+	HCO ₃ ·	7.7 × 10 ⁶ (1/(M·sec))

が、オゾン単独処理時には TOC が減少しなかったことから、オゾン単独では完全分解されない物質であり、酢酸と同類であると考えて酢酸に含めた。

B はシュウ酸などの、酢酸と HO ラジカルとの反応による中間生成物を想定した。これは、本研究で処理対象物質とした酢酸は、すべてが炭酸にまで直接完全分解されるとは考えられず、シュウ酸などの中間生成物を生成する場合もある¹⁰⁾ためである。これらの A および B は HO ラジカルとのみ反応することとした。

酢酸の分解については、以下のように仮定した。有機物の促進酸化処理にともなう分解生成物として過酸化水素が生成する¹¹⁾ことから、この過酸化水素の生成は $O_2^{\cdot -}$ あるいは HO_2^{\cdot} の脱離に起因する¹²⁾ものと考え、HO ラジカルによる水素引き抜き反応の後に酸素分子が付加し¹¹⁾、その後 HO_2^{\cdot} が脱離するとした。なお、水素引き抜き反応後の酸素分子の付加は、反応系内に過剰の酸素が存在するため律速反応とはならないと考え、反応式からは除外することとした。したがって、Table 3-3-1 の 40 式においても左辺の酸素分子、および右辺の反応生成物である水は除外して記載した。また酢酸が直接完全分解するか、中間生成物を経て無機化するか、その反応経路は不明であり、さらに酢酸が分解する際に発生するラジカル量も定かでない。このため、不明な部分を α (酢酸が直接分解される比率) および β (酢酸分解によって HO_2^{\cdot} が発生する割合) とし、これらを変化させて実験値と合致するような値を求めてモデル化を行うこととした。

なお、シュウ酸が分解される場合には処理に伴う分解生成物としての過酸化水素量は非常に少ないことが実験的に確認されている¹³⁾ことから、本研究ではシュウ酸の分解時には炭酸ラジカル以外のラジカルは発生しないと仮定した。

また、実験は 13~17℃ の範囲内で行ったため、温度は反応速度に影響を与えないこととした。

3-2-2 気液間の物質移動

ここではモデル化を行うにあたって簡単にするため、温度影響は考慮しないこととした。

オゾン／過酸化水素処理法において、水中の汚染物質の分解除去に関与するオゾンは液相中に溶解しているオゾンであり、気相中にあるオゾンはそのままでは反応に関与することはできないと考えられる。このため、オゾン／過酸化水素処理法を数値解析的に評価するためには気相から液相へのオゾンの移動速度を評価することが必要になる。実際にオゾンの気相から液相への移動速度を定めるためには総括オゾン移動容量係数を測定することになるが、総括オゾン移動容量係数 K_La は単位容積あたりの気液界面積 a と比例することから、以下のように算出した。すなわち、オゾン吸収率からまず散気管を用いた場合の総括オゾン移動容量係数を算出し、

その後気泡径より算出される単位容積あたりの気液界面積の比により Fig. 3-2-1 に示したシステム（以下、微細気泡と記す）の場合の総括オゾン移動容量係数を算出することとした。これは微細気泡の場合には出口オゾンガス濃度が非常に低くなり、総括オゾン移動容量係数を算出するには誤差が非常に大きくなる可能性があるためである。

一般に、気相中のオゾンの液相への溶解速度は気相と液相におけるモル分率によって支配され、十分な時間が経過して平衡状態になればヘンリー則が成立する。通常これを前提とし、ヘンリー則によるオゾンの飽和溶解度と、溶存オゾン濃度の差がオゾンの移動速度に比例するとして次式のように算出される¹⁴⁾。

$$\partial C_w / \partial t = K_L a (C^* - C_w) \quad (3-3-1)$$

C_w ; 液相中のオゾン濃度 (mg/l)

C^* ; オゾンの飽和溶解度 (mg/l)

$K_L a$; 総括オゾン移動容量係数 (1/sec)

t ; 時間 (sec)

また、ヘンリー則より $C^* = m C_G$ (m ; 分配係数 (—)、 C_G ; 気相中のオゾン濃度 (mg/l)) であるから、(3-3-1) 式は、

$$\partial C_w / \partial t = K_L a (m C_G - C_w) \quad (3-3-2)$$

となる。以上より、本研究では(3-3-2)式を用いてオゾンの気相から液相への移動を評価することとした。

なお、(3-3-2)式における分配係数 m は村木による以下の式¹⁴⁾を用いた。

$$m = 0.604 \times (1 + T / 273) / (1 + 0.063 \times T) \quad (3-3-3)$$

(3-3-3)式における T は水温 (°C) であり、本研究では前述のように 13～17°C であったため、温度を 15°C とし て算出した値 0.328 を用いた。

3-2-3 提案モデル

本研究では数理モデルを構築する際、管型反応装置のモデル化において流動状態を表すのに便利でかつ比較的现象に近い拡散モデル¹⁵⁾を用いた。

反応塔をモデル化する際の概念図を、Fig. 3-3-1 に示す。Fig. 3-3-1 において、半径方向 (r) には完全な混合によって流速、濃度が均一であるとし、軸方向 (z) にも主流の他に何らかの程度の混合が存在しうる場合、物質移動の

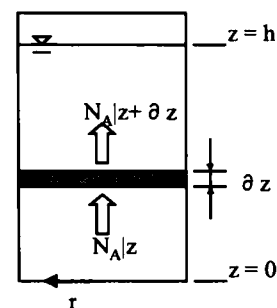


Fig. 3-3-1 反応塔モデル概念図

流束は(3-3-3)式のように表される¹⁹⁾。

$$N_A = C_A v_z - E_z \partial C_A / \partial z \quad (3-3-4)$$

E_z ; 軸方向の混合拡散係数 $[L^2/T]$

N_A ; A 成分のモル流束 $[M/(L^2T)]$

C_A ; A 成分の濃度 $[M/L^3]$

v_z ; 軸方向の速度 $[L/T]$

また、微小要素 ∂z についての保存方程式は(3-3-5)式のとおりである。

$$\partial C_A / \partial t = - \partial N_A / \partial z + R_A \quad (3-3-5)$$

R_A ; A 成分の反応速度 $[M/(L^3T)]$

(3-3-4)式、(3-3-5)式より、変化の式は(3-3-6)式のように表される。

$$\partial C_A / \partial t + v_z \partial C_A / \partial z = E_z \partial^2 C_A / \partial z^2 + R_A \quad (3-3-6)$$

なお、本研究ではモデル化を行うにあたって簡単にするため、押し出し流れを仮定する。このとき、 E_z は 0 となり、(3-3-6)式は以下ようになる。

$$\partial C_A / \partial t + v_z \partial C_A / \partial z = R_A \quad (3-3-7)$$

また定常状態であることから(3-3-7)式における $\partial C_A / \partial t$ は 0 であり、

$$v_z \partial C_A / \partial z = R_A \quad (3-3-8)$$

となる。さらに $v_z = \partial z / \partial t$ とおくと、(3-3-8)式は次式のようになる。

$$\partial C_A / \partial t = R_A \quad (3-3-9)$$

以上より、(3-3-9)式を各物質ごとにたてて連立し、これらを解くことにより数値解析を行うこととした。ただし、本研究では v_z を液の軸方向の速度としたため、気相のオゾンに関しては以下のように式を別途導出した。ガスの軸方向の速度を $v_G [L/T]$ とすると、(3-3-8)式より気相オゾンに関する変化の式は、

$$v_G \partial C_G / \partial z = R_{GO_3} \quad (3-3-10)$$

R_{GO_3} ; 気相中のオゾンの反応速度 (液相への移動速度) $[M/(L^3T)]$

と表される。また、液相中のオゾンに関する変化の式は (3-3-9)式より次のようになる。

$$\partial C_w / \partial t = R_{wO_3} \quad (3-3-11)$$

R_{wO_3} ; 液相中のオゾンの反応速度 $[M/(L^3T)]$

一方、(3-3-2)式であらわされる液相のオゾン濃度の増加量は、気相のオゾン濃度の減少量に相当することか

ら、微小要素 ∂z におけるガスと液の体積比を考慮して、

$$R_{wO3} = K_L a (m C_G - C_w) = -\phi R_{GO3} \quad (3-3-12)$$

ϕ ; ホールドアップ (—)

と表すことができる。これに(3-3-10)式を代入・整理すると、

$$v_G \partial C_G / \partial z = - (1/\phi) K_L a (m C_G - C_w) \quad (3-3-13)$$

となる。さらに $v_z = \partial z / \partial t$ であるから、(3-3-13)式は次式のようになる。

$$\partial C_G / \partial t = - (1/\phi) (v_z/v_G) K_L a (m C_G - C_w) \quad (3-3-14)$$

なお、ホールドアップ ϕ は次式で表される。

$$\phi = Q_g (h/v_G) / (A h) \quad (3-3-15)$$

ここで、 Q_g はガス流量 (m^3/sec)、 A はオゾン接触槽の断面積 (m^2)、 h は有効水深 (m) である。(3-3-15)

式を(3-3-14)式に代入・整理すると、

$$\partial C_G / \partial t = - (A v_z / Q_g) K_L a (m C_G - C_w) \quad (3-3-16)$$

となる。本研究における処理条件ではガス流量と液流量の体積比 (G/L 比) が小さいためにホールドアップは液の滞留時間に影響を与えないとすると、 $A v_z$ は液流量 (m^3/sec) に等しい。そこで G/L 比を GL (—) とおくと、

$$\partial C_G / \partial t = - (1/GL) K_L a (m C_G - C_w) \quad (3-3-17)$$

となる。以上より、気相のオゾン濃度については(3-3-17)式によって評価することとした。

構築したモデルの概念図を Fig. 3-3-2 に、数値解析に用いた式を Table 3-3-2 に示す。Fig. 3-3-2、Table 3-3-2 中の $k_1 \sim k_{41}$ の係数は Table 3-3-1 中の各反応式の反応速度定数である。また Table 3-3-2 中の [] 内はモル濃度(M)表示である。さらに、pH は実験によれば処理前後で変動がなかったため、水素イオンおよび水酸化物イオン濃度は定数として扱った。

なお、(3-3-17)式において総括オゾン移動容量係数 $K_L a$ は総括オゾン移動係数 K_L と単位容積あたりの気液界面積 a に分割される。 K_L および a は定数であり、 K_L は被処理水の組成によって、 a は散気方式によって異なる値をとる。ここでは、廃水組成が一定のモデル廃水を用いているため K_L は一定の値となることから $K_L a$ の値を様々に変更して計算し、実験結果に合致する値を採用することとした。実際に計算を行うにあたっては Table 3-3-2 に示した式の $K_L a$ 、 α 、 β を様々な値に設定して計算を行い、最も実験値と合致する数値をもってモデルとした。計算により、散気管を用いたシステムでは $K_L a$ は $7.5 \times 10^{-4} (1/sec)$ と求められ、

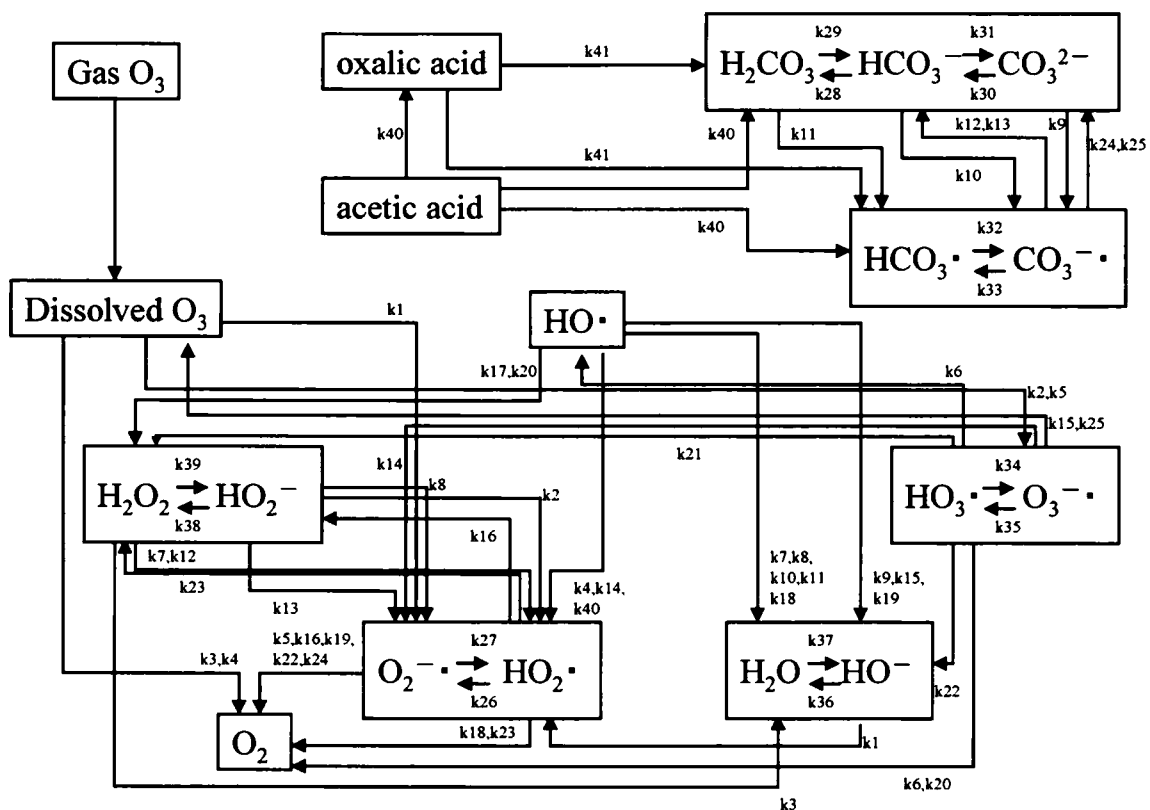


Fig. 3-3-2 モデル概念図

Table 3-3-2 数値解析モデルの連立微分方程式

$\frac{d[\text{dissolvedO}_3]}{dt} = -k_1 [\text{OH}^-] [\text{dissolvedO}_3] + k_{25} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{O}_3^-] - k_2 [\text{dissolvedO}_3] [\text{HO}_2^-] - k_5 [\text{dissolvedO}_3] [\text{O}_2^-] - k_3 [\text{dissolvedO}_3] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{15} [\text{O}_3^-] [\text{HO}^\cdot] - k_4 [\text{dissolvedO}_3] [\text{HO}^\cdot] - \text{GL} \frac{d[\text{gasO}_3]}{dt}$
$\frac{d[\text{HO}_2^-]}{dt} = -k_2 [\text{dissolvedO}_3] [\text{HO}_2^-] - k_{38} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HO}_2^-] - k_{13} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{HO}_2^-] - k_8 [\text{HO}^\cdot] [\text{HO}_2^-] + k_{39} [\text{OH}^-] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{16} [\text{HO}_2^\cdot] [\text{O}_2^-]$
$\frac{d[\text{HO}_2^\cdot]}{dt} = k_1 [\text{OH}^-] [\text{dissolvedO}_3] + k_2 [\text{dissolvedO}_3] [\text{HO}_2^-] - k_{26} [\text{HO}_2^\cdot] - 2 k_{23} [\text{HO}_2^\cdot]^2 + k_7 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HO}^\cdot] - k_{18} [\text{HO}_2^\cdot] [\text{HO}^\cdot] + k_{27} [\text{H}^\cdot] [\text{O}_2^-] - k_{16} [\text{HO}_2^\cdot] [\text{O}_2^-] + k_{12} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_4 [\text{dissolvedO}_3] [\text{HO}^\cdot] + \beta k_{40} [\text{A}] [\text{HO}^\cdot] + k_{14} [\text{O}_3^-] [\text{HO}^\cdot]$
$\frac{d[\text{O}_2^-]}{dt} = k_1 [\text{OH}^-] [\text{dissolvedO}_3] - k_{27} [\text{O}_2^-] [\text{H}^\cdot] + k_{13} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{HO}_2^-] + k_{26} [\text{HO}_2^\cdot] - k_{24} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{O}_2^-] - k_{16} [\text{HO}_2^\cdot] [\text{O}_2^-] - k_{22} [\text{HO}_3^\cdot] [\text{O}_2^-] - k_{19} [\text{HO}^\cdot] [\text{O}_2^-] + k_{14} [\text{O}_3^-] [\text{HO}^\cdot] + k_8 [\text{HO}_2^\cdot] [\text{HO}^\cdot] - k_5 [\text{dissolvedO}_3] [\text{O}_2^-]$
$\frac{d[\text{O}_3^-]}{dt} = -k_{35} [\text{O}_3^-] [\text{H}^\cdot] - k_{25} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{O}_3^-] + k_2 [\text{dissolvedO}_3] [\text{HO}_2^-] + k_5 [\text{dissolvedO}_3] [\text{O}_2^-] + k_{34} [\text{HO}_3^\cdot] - k_{14} [\text{O}_3^-] [\text{HO}^\cdot] - k_{15} [\text{O}_3^-] [\text{HO}^\cdot]$
$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{23} [\text{HO}_2^\cdot]^2 + k_{21} [\text{HO}_3^\cdot]^2 + k_{17} [\text{HO}^\cdot]^2 - k_{39} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-] + k_{38} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HO}_2^-] - k_3 [\text{dissolvedO}_3] [\text{H}_2\text{O}_2] - k_{12} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_2\text{O}_2] - k_7 [\text{HO}^\cdot] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{20} [\text{HO}_3^\cdot] [\text{HO}^\cdot]$
$\frac{d[\text{HO}_3^\cdot]}{dt} = -k_6 [\text{HO}_3^\cdot] + k_{35} [\text{H}^\cdot] [\text{O}_3^-] - k_{22} [\text{HO}_3^\cdot] [\text{O}_2^-] - k_{34} [\text{HO}_3^\cdot] - k_{20} [\text{HO}^\cdot] [\text{HO}_3^\cdot] - 2 k_{21} [\text{HO}_3^\cdot]^2$
$\frac{d[\text{HO}^\cdot]}{dt} = -k_4 [\text{dissolvedO}_3] [\text{HO}^\cdot] - k_{10} [\text{HO}^\cdot] [\text{HCO}_3^-] - k_{11} [\text{HO}^\cdot] [\text{H}_2\text{CO}_3] - k_{40} [\text{HO}^\cdot] [\text{A}] - k_7 [\text{HO}^\cdot] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_6 [\text{HO}_3^\cdot] - k_{41} [\text{HO}^\cdot] [\text{B}] - k_8 [\text{HO}^\cdot] [\text{HO}_2^-] - k_{19} [\text{HO}^\cdot] [\text{O}_2^-] - k_{20} [\text{HO}^\cdot] [\text{HO}_3^\cdot] - k_{14} [\text{O}_3^-] [\text{HO}^\cdot] - k_{15} [\text{O}_3^-] [\text{HO}^\cdot] - k_{18} [\text{HO}_2^\cdot] [\text{HO}^\cdot] - 2 k_{17} [\text{HO}^\cdot]^2 - k_9 [\text{HO}^\cdot] [\text{CO}_3^{2-}]$
$\frac{d[\text{CO}_3^{2-}]}{dt} = k_{31} [\text{HCO}_3^-] - k_{30} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^\cdot] + k_{25} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{O}_3^-] + k_{24} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{O}_2^-] - k_9 [\text{HO}^\cdot] [\text{CO}_3^{2-}]$
$\frac{d[\text{CO}_3^-]}{dt} = -k_{32} [\text{CO}_3^-] [\text{H}^\cdot] + k_{33} [\text{HCO}_3^\cdot] - k_{25} [\text{CO}_3^-] [\text{O}_3^-] - k_{13} [\text{CO}_3^-] [\text{HO}_2^-] + k_9 [\text{HO}^\cdot] [\text{CO}_3^{2-}] - k_{24} [\text{CO}_3^-] [\text{O}_2^-] - k_{12} [\text{CO}_3^-] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{10} [\text{HCO}_3^\cdot] [\text{HO}^\cdot]$
$\frac{d[\text{HCO}_3^-]}{dt} = -k_{10} [\text{HO}^\cdot] [\text{HCO}_3^-] - k_{28} [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^\cdot] - k_{31} [\text{HCO}_3^-] + k_{29} [\text{H}_2\text{CO}_3] + k_{13} [\text{CO}_3^-] [\text{HO}_2^-] + k_{12} [\text{CO}_3^-] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{30} [\text{H}^\cdot] [\text{CO}_3^{2-}]$
$\frac{d[\text{H}_2\text{CO}_3]}{dt} = k_{28} [\text{H}^\cdot] [\text{HCO}_3^-] - k_{29} [\text{H}_2\text{CO}_3] - k_{11} [\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{HO}^\cdot] + \alpha k_{40} [\text{A}] [\text{HO}^\cdot] + k_{41} [\text{B}] [\text{HO}^\cdot]$
$\frac{d[\text{HCO}_3^\cdot]}{dt} = k_{32} [\text{H}^\cdot] [\text{CO}_3^-] - k_{33} [\text{HCO}_3^\cdot] + k_{11} [\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{HO}^\cdot] + \alpha k_{40} [\text{A}] [\text{HO}^\cdot] + k_{41} [\text{B}] [\text{HO}^\cdot]$
$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_{40} [\text{A}] [\text{HO}^\cdot]$
$\frac{d[\text{B}]}{dt} = (1 - \alpha) k_{40} [\text{A}] [\text{HO}^\cdot] - k_{41} [\text{B}] [\text{HO}^\cdot]$
$\frac{d[\text{gasO}_3]}{dt} = -1/\text{GL} K_{\text{La}} (m [\text{gasO}_3] - [\text{dissolvedO}_3])$

α 、 β はそれぞれ 0.75、0.001 と求められた。

また、微細気泡の場合の K_La は以下のようにして算出した。気泡が球形および回転円体と仮定すると、単位容積あたりの気液界面積 a (1/m) は、 $6\phi/D\phi$ で表される¹⁴⁾。ただし、 D は気泡の相当直径 (m)、 ϕ は気泡の形状係数 (—) であり、 ϕ は散気管と微細気泡で変わらないものと仮定する。散気管を用いたシステムの単位容積あたりの気液界面積を a_1 とし、微細気泡のそれを a_2 とすると、その比は

$$a_2/a_1 = (6\phi_2/D_2\phi) / (6\phi_1/D_1\phi_1) = (\phi_2/\phi_1) (D_1/D_2) \quad (3-3-18)$$

となる。ただし、各記号の添字が 1 の場合は散気管を、2 の場合は微細気泡を示す。(3-3-18)式に(3-3-15)式を代入し、散気管および微細気泡の両者の場合における Qg 、 A は同一であることから、これを整理すると次式のようにになる。

$$a_2/a_1 = (v_{G1}/v_{G2}) (D_1/D_2) \quad (3-3-19)$$

(3-3-19)式の計算にあたり、 v_G は気泡の上昇速度に相当することから以下のようにして算出した値を用いた。散気管の場合は気泡径が約 3 mm であり、その際の気泡の上昇速度は 28~30 cm/sec となる¹⁵⁾ことより、0.3 (m/sec) とした。また、気泡径 50 μ m の場合、気泡の上昇速度は次式に従うとされている¹⁵⁾。

$$v_G = - (1/12) (g D^2 / \nu) \quad (3-3-20)$$

g は重力加速度 (9.8 m/sec²)、 D は気泡の相当直径 (50 $\times 10^{-6}$ m)、 ν は水の動粘度 (1.0 $\times 10^{-6}$ m²/sec) である。(3-3-20)式に各値を代入することにより、微細気泡の場合の気泡上昇速度は 2.04 $\times 10^{-3}$ (m/sec) と算出された。

ただし、上記の値には液の流速が考慮されていない。ガスと液の体積比が小さいためにホールドアップは液の滞留時間に影響を与えないとすることから、液流量が 150 (L/hr)、反応塔内径が 0.35 (m) より液の上昇速度は 4.3 $\times 10^{-4}$ (m/sec) となる。散気管の場合は 0.3 (m/sec) \gg 4.3 $\times 10^{-4}$ (m/sec) であることから液の上昇速度の影響を考慮しないこととし、 v_{G1} を 0.3 (m/sec) とした。また微細気泡の場合は気泡の上昇速度に液の上昇速度が影響を与えると考えられることから、上記の値に液の上昇速度を加えて v_{G2} を 2.5 $\times 10^{-3}$ (m/sec) とした。

これらの値を(3-3-19)式に代入し、 a_2/a_1 は 7.2 $\times 10^3$ という値を得た。散気管の場合の K_La が 7.5 $\times 10^{-4}$ (1/sec) であることから、微細気泡の場合はこれに乗じて 5.4 (1/sec) とした。

なお、宗宮によれば K_La は概略次式のような関係が成り立つとされている^{14,16)}。

$$K_La = 1.10 \times V_A^{0.82} \quad (3-3-21)$$

ここで、 V_A は気泡塔における断面積あたりのガス吹き込み率 ($\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$) であり、(3-3-21)式から K_{La} を算出すると $1.0 \times 10^{-4} (1/\text{sec})$ となり、本モデルで求められた散気管を用いたシステムの値 ($7.5 \times 10^{-4} (1/\text{sec})$) よりも小さな値となった。これは、オゾン/過酸化水素処理における気相オゾンの水への溶解が物理吸収のみではなく、液境膜内での反応も同時に起こっている可能性が示唆されたものと推測される。ただし、 K_{La} は各研究者の報告によって値が若干異なっており¹⁶⁾、また分配係数も同様である¹⁵⁾こと、さらには他の促進酸化処理法の数値解析による研究でも二重境膜説を用いた物理吸収モデルで実験結果を再現できている¹⁷⁾ことから、本研究でも物理吸収に近似できると考えて数値解析を行うこととした。

計算における初期条件は、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ を過酸化水素添加量(mg/l)/ $34 \times 10^{-3} (\text{M})$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ を IC 濃度(mg/l)/ $12 \times 10^{-3} (\text{M})$ 、 $[\text{A}]$ を TOC 濃度(mg/l)/ $12/2 \times 10^{-3} (\text{M})$ 、 $[\text{gasO}_3]$ をオゾンガス濃度(g/Nm^3)/ $48 \times 10^{-3} (\text{M})$ 、およびその他の項をすべて 0 とした。

なお、数値解析には、Mathematica for Windows (Wolfram)を使用した。Mathematica for Windows では、本研究の数値解析のような“硬い”微分方程式¹⁸⁾を解く場合には Gear 法で解いている¹⁹⁾。

3-3 モデルの検証および考察

3-3-1 過酸化水素添加量の影響

微細気泡の場合の過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係を Fig. 3-3-3 に示す。また、過酸化水素添加量と処理水の過酸化水素濃度の関係を Fig. 3-3-4 に示す。図中の実線は数値解析による計算値であり、数値解析によってもオゾンと過酸化水素による AOP には過酸化水素添加量に最適値が存在することが表されており、実験値とよく一致した結果となっている。

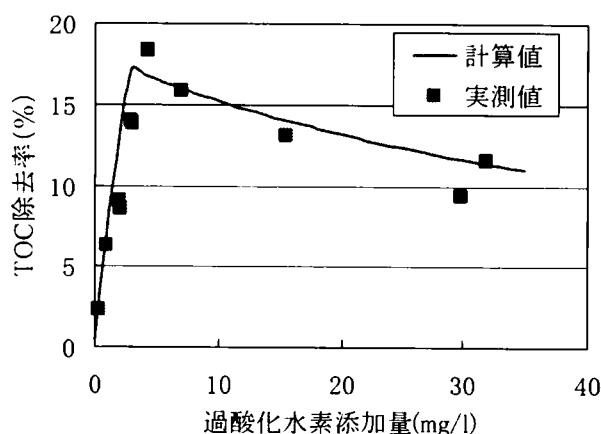


Fig. 3-3-3 過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係

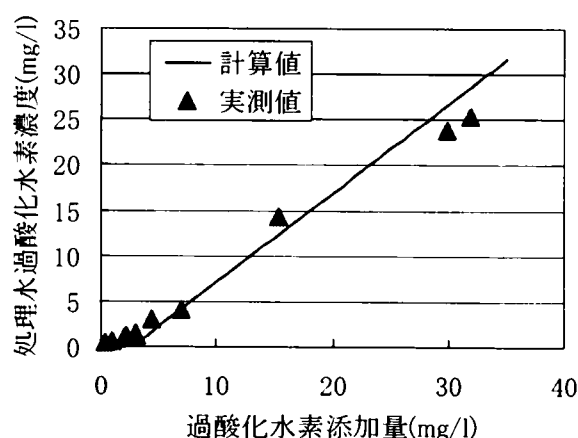


Fig. 3-3-4 過酸化水素添加量と処理水過酸化水素濃度の関係

また、処理水の溶存オゾン濃度の数値解析結果を Fig. 3-3-5 に示す。過酸化水素添加量が 3 mg/l 以下の場合には処理水中にも溶存オゾンが残留するが、過酸化水素添加量が 3 mg/l よりも大きくなると溶存オゾン濃度はほぼ 0 になると算出された。これと Fig. 3-3-4 をあわせて考慮すると、過酸化水素添加量の最適値は以下のような作用の複合効果により発生した現象と考えられる。すなわち、過酸化水素添加量が大きい場合には過酸化水素濃度が高くなり、これが HO ラジカルに対してスカベンジャーとして作用して TOC 除去率が低くなる。逆に過酸化水素添加量が少ない場合には HO ラジカルの発生量が少ないために TOC 除去率が低い。オゾンが十分に供給されて HO ラジカルの発生量が確保され、かつ過酸化水素の HO ラジカルに対するスカベンジャーとしての効果が最も低い条件が、最適値として検出される。

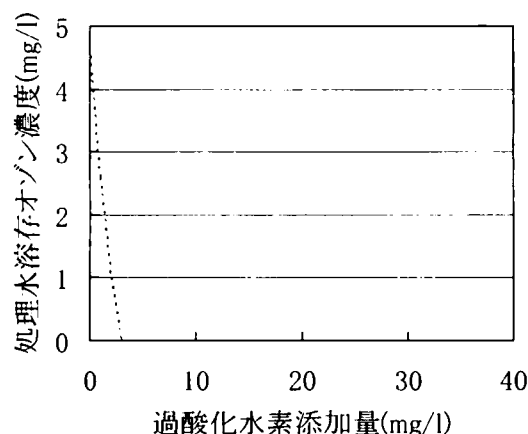


Fig. 3-3-5 過酸化水素添加量と処理水溶存オゾン濃度（計算値）の関係

3-3-2 オゾンガス濃度の影響

Fig. 3-3-6 および 7 に、微細気泡の場合にオゾンガス濃度以外は一定とした場合の、オゾンガス濃度と TOC 除去率の関係を示す。ここでも実験値と計算値はほぼ一致した結果となっていた。

ただし数値解析によれば、オゾンガス濃度が高くなると TOC 除去率はあまり上らなくなる傾向が認められる。Fig. 3-3-8 に示した処理水の溶存オゾン濃度の計算結果もあわせて考慮すると、オゾンガス濃度が 60 g/Nm³ 以下の場合には促進酸化反応に必要なとされるオゾン量が不足しているので、オゾンガス濃度（オゾン注入率）

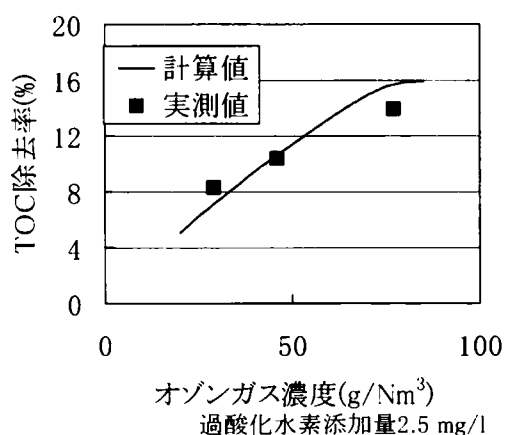


Fig. 3-3-6 オゾンガス濃度と TOC 除去率の関係

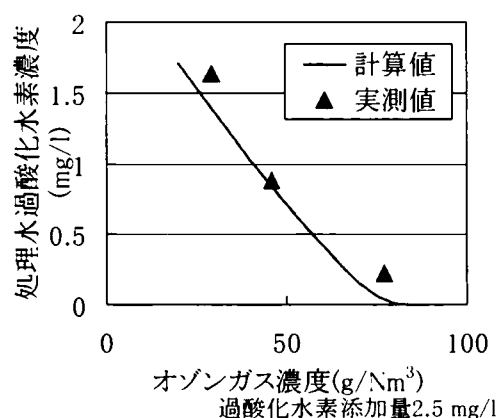


Fig. 3-3-7 オゾンガス濃度と処理水過酸化水素濃度の関係

が大きくなるにしたがって TOC 除去率も大きくなるのに対し、オゾンガス濃度が 60 g/Nm^3 以上になると過酸化水素消費量が増大して過酸化水素が不足し、HO ラジカルの発生量が減少するために TOC 除去率が向上しなくなるものと考えられる。したがって、本処理方法を効率よく行う場合には、オゾンおよび過酸化水素の両方の添加量を、両者に関連させて最適に制御することが重要であると考えられる。

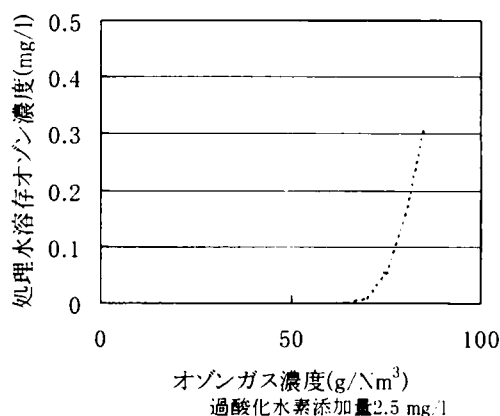


Fig. 3-3-8 オゾンガス濃度と処理水溶存オゾン濃度（計算値）の関係

3-3-3 オゾンガスの散気方法の影響

散気管を用いたシステムにおける実験および計算結果を Fig. 3-3-9 および 10 に示す。ここでも実験値と計算値はほぼ一致した結果となっており、本研究で構築した数値解析モデルにより実験結果の再現が可能であることが認められた。

処理水の溶存オゾン濃度の計算結果を Fig. 3-3-11 に示す。溶存オゾン濃度は微細気泡の場合（Fig. 3-3-5）と同様、過酸化水素添加量の増加とともに 0 に漸近した。また、過酸化水素添加量が小さい場合には微細気泡の場合と比べて低い溶存オゾン濃度となっていたが、これは総括オゾン移動

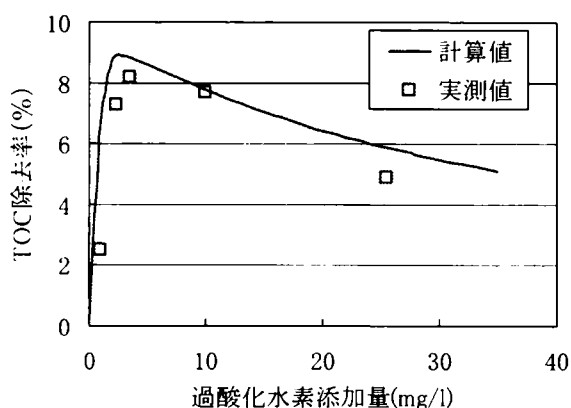


Fig. 3-3-9 過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係—散気管の場合—

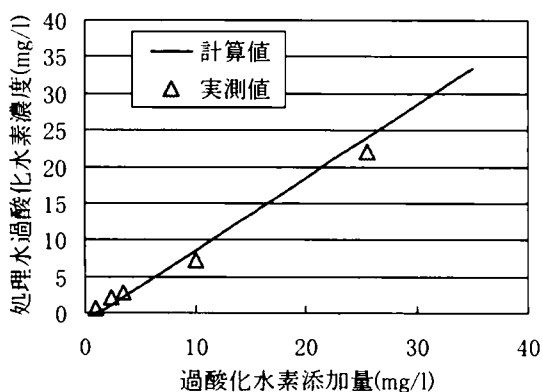


Fig. 3-3-10 過酸化水素添加量と処理水過酸化水素濃度の関係 —散気管の場合—

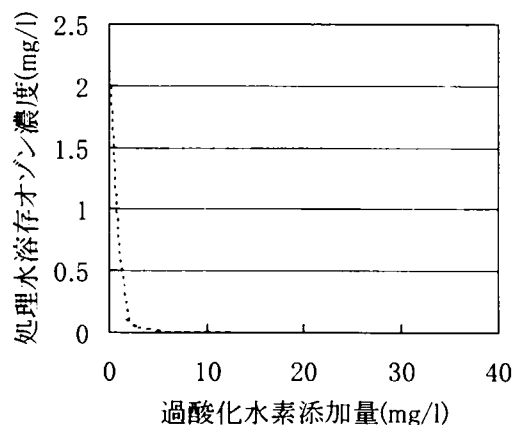


Fig. 3-3-11 過酸化水素添加量と処理水溶存オゾン濃度（計算値）の関係 —散気管の場合—

容量係数が小さいためであると考えられる。

これらより、散気管を用いた場合に微細気泡の場合より TOC 除去率が低くなったのは、微細気泡の場合に比べて溶存オゾン濃度が低く、HO ラジカルの発生量が少なかったことが原因と考えられる。なお、HO ラジカルの発生量については、本章 4-3-3 に後述する。また、過酸化水素添加量の最適値が微細気泡の場合よりも小さくなった原因は、以下のように推測される。総括オゾン移動容量係数の影響により溶存オゾン濃度が低くなることによって過酸化水素消費量が少なくなり、同じ過酸化水素添加量でも過酸化水素濃度が微細気泡の場合よりも高くなる。このため、過酸化水素の HO ラジカルに対するスカベンジャーとしての効果が微細気泡の場合よりも低い部分が最適値になったということである。

3-3-4 オゾンガス量の影響

オゾンガス量の影響に関する実験および計算結果を Fig. 3-3-12、13 に示す。なお、一般的に G/L 比が異なる場合は K_La も変化することから(3-3-21)式を考慮し、それぞれの場合の K_La を次式によって推定し、数値解析を行った。

$$K_La = ((G/L)/(G/L)_0)^{0.82} \times K_La_0 \quad (3-3-22)$$

ここで、 K_La は G/L 比を変更して計算を行ったケースの総括オゾン移動容量係数 (1/sec)、(G/L)はその場合の G/L 比 (—)、 K_La_0 は実験的に求めた散気管の場合の総括オゾン移動容量係数 (7.5×10^{-4} (1/sec))、および $(G/L)_0$ はその際の G/L 比 (=10/150 (—)) である。Fig. 3-3-12、13 より、G/L 比を考慮した総括オゾン移動容量係数を用いることによって実験結果とよく一致した計算値が得られた。

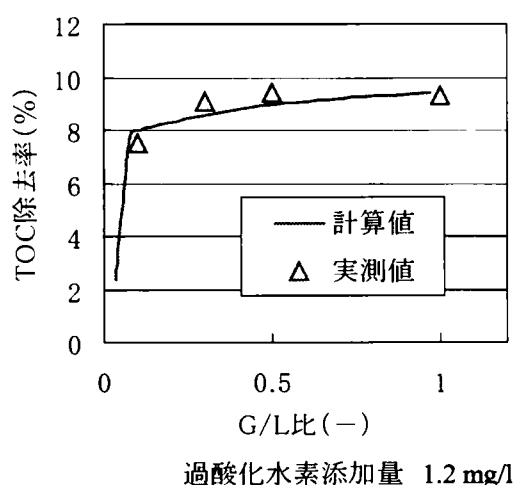


Fig. 3-3-12 ガス液比(G/L)と TOC 除去率の関係

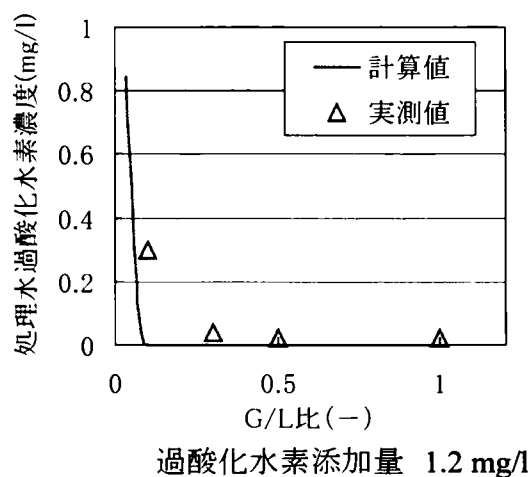


Fig. 3-3-13 ガス液比(G/L)と処理水過酸化水素濃度の関係

また、溶存オゾン濃度の計算結果を Fig. 3-3-14 に示す。これらの結果より、オゾンガス量を大きくしても除去率に限界があるのは、今回の実験条件である過酸化水素添加量 1.2 mg/l では過酸化水素が消費されて不足し、HO ラジカルが発生量が大きくなることが原因であると考えられる。

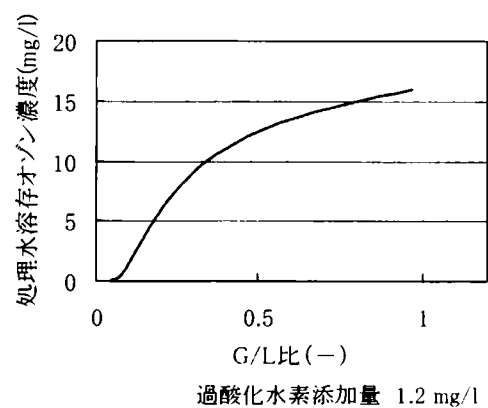


Fig. 3-3-14 ガス液比(G/L)と処理水溶存オゾン濃度（計算値）の関係

4. 数値モデルを用いた除去特性に関する考察

4-1 はじめに

前節までにおける実験および数値解析により、オゾン／過酸化水素処理法の特長として、過酸化水素添加量に最適値が存在すること、気液間の総括オゾン移動容量係数が処理効果に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。しかしその他にも、オゾン注入率やオゾン・過酸化水素の添加順序、装置形状、および被処理水質など、様々な要因が処理に影響を及ぼすと予想される。ただし、これらの因子の処理に与える影響を実験的に検討することは、因子の数が非常に多いために膨大な実験数となり、現実的ではない。このような場合には、一般的には実験計画法を用いて実験数を削減して行うか、もしくは因子を絞って実験的に影響を検討する手法が採用される。しかしオゾン／過酸化水素処理法の場合には、その理論的な説明が十分に行われていないために、これらの方法をとることは困難である。

一方、オゾン／過酸化水素処理法を実際の廃水処理に適用する場合、微量有機汚染物質の分解除去が目的となることも想定される。微量有機汚染物質の分解除去を目的とした処理に関しては、HO ラジカルのみでの効果を検討するだけでは不十分である。これは、除去対象とする微量有機汚染物質にはオゾンと直接反応する化合物も多種存在することが理由である。微量有機汚染物質の種類によってはオゾン／過酸化水素処理の優位性がない場合もある（第5章参照）ことから、HO ラジカルのみでなくオゾンと微量有機汚染物質との反応速度も考慮する必要がある。しかし、微量有機汚染物質の除去効果に対する様々な因子の影響を実験的に説明することは、さらに実験数が膨大となって現実的でない。

そこで本節では、オゾン／過酸化水素処理法の処理特性について理解を深めることを目的とし、はじめに前節で構築した数値解析モデル（Table 3-3-2）を様々な条件下で解き、TOC 除去特性に関して整理して考察を加えた。さらに、微量有機汚染物質除去に関する理解を深めることを目的とし、Table 3-3-2 のモデルに微量有機汚染物質の反応を加えた数値解析モデルにより、各種因子の微量有機汚染物質の処理に及ぼす影響を把握することを試みた。

4-2 TOC 除去特性に関する考察

ここでは処理に影響を及ぼすと予想される因子のうち、オゾン注入率、総括オゾン移動容量係数、酸化剤の添加順序、被処理水濃度およびその pH に着目し、前節の数値解析モデルの初期条件を過酸化水素添加量を含

めて変化させて解くことにより、これらの因子の処理に及ぼす影響について考察した。さらに、処理に必要な反応時間についても同様にモデルを用いて考察した。なお、ここでの検討はすべて酢酸溶液を想定しているため、オゾンと直接反応する物質は考慮していない。したがって、HO ラジカルが処理に有効に作用する量について、TOC を指標として評価を行ったことになる。また、本検討は効率的に TOC 除去率を増大させるための知見を得ることを目的としており、本章第 2 節における実験条件を中心に数値解析を行ったために TOC 除去率の絶対値は低い値となっている。

4-2-1 オゾン注入率の影響

ここでは、総括オゾン移動容量係数 K_{La} が 7.5×10^{-4} および 5.4 (1/sec) のそれぞれの場合について、オゾン注入率ごとに過酸化水素添加量の処理に与える影響を検討した。Table 3-4-1 に解析条件を示す。なおオゾン注入率を変化させる手法としては、オゾンガ

Table 3-4-1 オゾン注入率の影響における数値解析条件

操作条件	
オゾンガス濃度	50, 100, 150, 200 g/Nm ³
過酸化水素添加量	0~15 mg/l
G/L 比	10/150
総括オゾン移動容量係数	7.5×10^{-4} , 5.4 1/sec
被処理水質	
酢酸濃度	10 mg/l
pH	6.9

ス濃度を高くする方法とオゾンガス流量を大きくする方法が考えられるが、ここでは前者の手法の効果について数値解析を行った。これは、 K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合 (Fig. 3-2-1 の微細気泡を発生させるポンプを用いたシステムを想定) ではガス量を増加させることは事実上困難であること、および K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合 (散気管を用いたシステムを想定) では Fig. 3-2-5 で示したようにガス量を増加させても TOC 除去率の向上が見込めない可能性があることを考慮したものである。

Fig. 3-4-1 に K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合の、オゾンガス濃度ごとの過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係を示す。また、Fig. 3-4-2, 3 に過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度の関係を示す。

Fig. 3-4-1~3 によれば、過酸化水素添加量が 2 mg/l

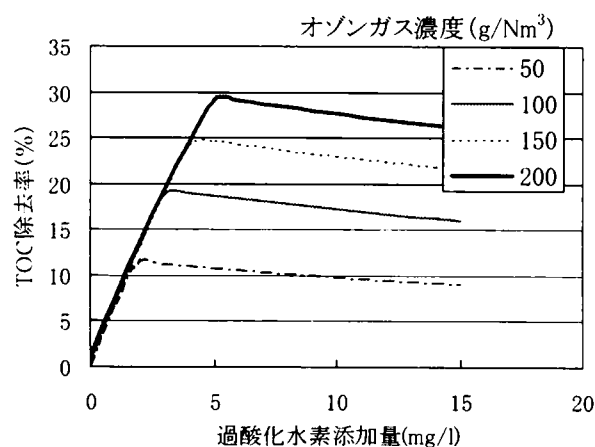


Fig. 3-4-1 過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係 — オゾンガス濃度の影響、 $K_{La}=5.4$ (1/sec) —

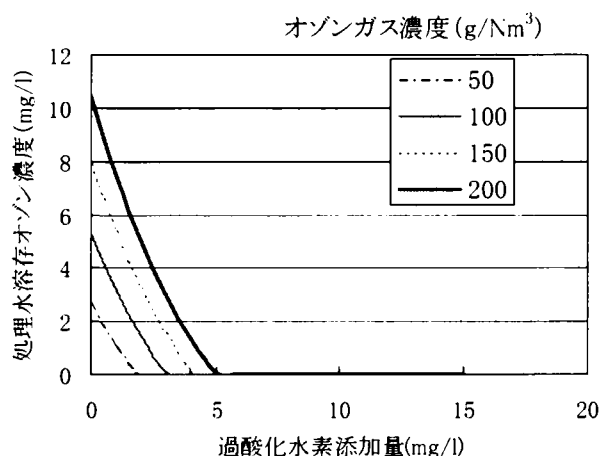


Fig. 3-4-2 過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン濃度の関係
—オゾンガス濃度の影響、 $K_La=5.4$ (1/sec) —

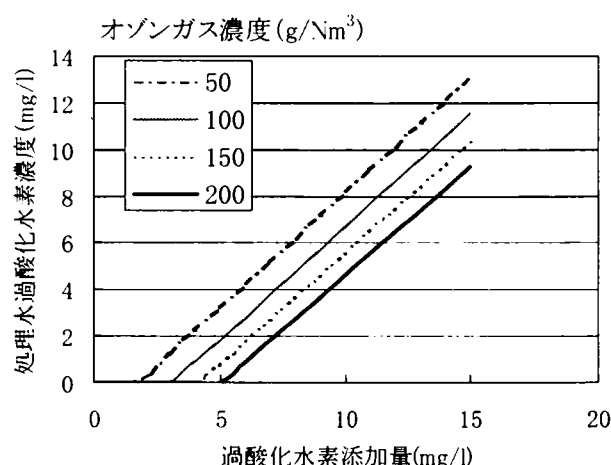


Fig. 3-4-3 過酸化水素添加量と処理水の過酸化水素濃度の関係
—オゾンガス濃度の影響、 $K_La=5.4$ (1/sec) —

よりも多い場合にはオゾンガス濃度が高いほど TOC 除去率は高くなる傾向が認められるが、過酸化水素添加量が 2 mg/l よりも少ない場合には各オゾンガス濃度において差は認められなかった。また過酸化水素添加量と同じであれば、オゾンガス濃度が高いほど処理水中の溶存オゾン濃度は高く、かつ過酸化水素濃度は低い結果となっており、オゾンガス濃度の増加にともなって過酸化水素消費量も大きくなることが示唆された。これらの結果より、過酸化水素添加量が少ない場合 (2 mg/l 以下) には過酸化水素が不足しているためオゾンを通入しても TOC 除去率は向上しないが、過酸化水素添加量が大きくなった場合には逆にオゾンが不足するため、オゾン注入率が高くなるほど TOC 除去率が高くなることが認められた。

過酸化水素添加量の最適値は、オゾンガス濃度 50 g/Nm³ の場合は約 2 mg/l、同 100 g/Nm³ の場合は約 3 mg/l、同 150 g/Nm³ の場合は約 4 mg/l、同 200 g/Nm³ の場合は約 5 mg/l になっており、オゾンガス濃度の増大にともなって過酸化水素添加量の最適値も増加する傾向が認められた。一方、Fig. 3-4-2 における溶存オゾン濃度が減少してほぼ 0 になる過酸化水素添加量と、Fig. 3-4-3 における過酸化水素濃度がほぼ 0 になっている最大の過酸化水素添加量は、オゾンガス濃度ごとにおおむね等しい値となっており、さらにこれらの値は上記の過酸化水素添加量の最適値とほぼ一致している。したがって、過酸化水素添加量の最適値はオゾンと過酸化水素の両者が過不足なく消費される条件、すなわちオゾンと過酸化水素の両者が HO ラジカルスカベンジャーとして作用しにくい条件であると推測される。

さらに、Fig. 3-4-3 に示した過酸化水素添加量と処理水中の過酸化水素濃度の関係は、各オゾンガス濃度においてそれぞれが直線的になっており、その傾きはほぼ 1 である。これは、過剰に添加された過酸化水素はその

まま処理水に残留することを示唆している。この傾きが1の直線とx軸との交点が過酸化水素添加量の最適値にほぼ等しいことから、過酸化水素添加量と処理水中の過酸化水素濃度を把握することによって、過酸化水素添加量の最適値を推測することも可能と考えられる。

また、Fig. 3-4-4～6は K_La が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合のオゾンガス濃度ごとの過酸化水素添加量と TOC 除去率、処理水中の溶存オゾン濃度、および処理水中の過酸化水素濃度の関係である。 K_La が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合でも Fig. 3-4-1～3 の結果と同様の傾向が認められ、オゾンガス濃度が増加するほど TOC 除去率も高くなる結果が得られた。ただし、Fig. 3-4-1 と比較すると過酸化水素添加量の最適値は低く、最適値よりも添加量が多い場合の TOC 除去率の低下も顕著であることが認められた。また同様に Fig. 3-4-2、3 と比較して、処理水中の溶存オゾン濃度は低く、過酸化水素濃度は高い結果となった。これらは、 K_La が5.4 (1/sec) の場合と比較して溶存オゾン濃度が低くなり、その結果過酸化水素消費量が小さくなったこと、および過酸化水素消費量が小さくなったために過酸化水素濃度が高くなり、HO ラジカルに対するスカベンジャーとしてより作用しやすい環境となったことが原因であると予想される。したがって、散気管を用いてオゾンを溶解させる場合には、オゾンの溶解速度が律速になる可能性があることを示唆している。

また K_La が 5.4 (1/sec) の場合と同様に、オゾンガス濃度の増大にともなって過酸化水素添加量の最適

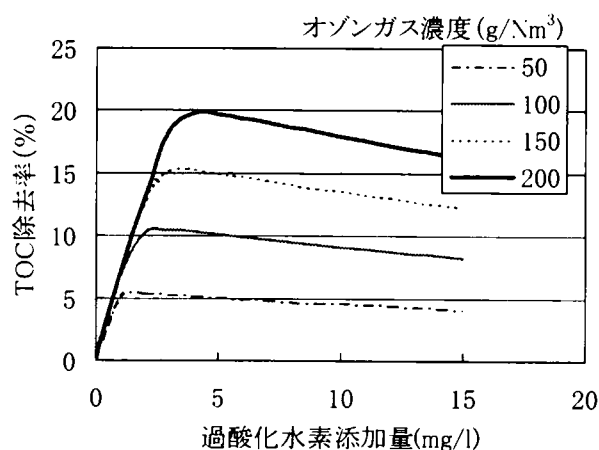


Fig. 3-4-4 過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係
—オゾンガス濃度の影響、 $K_La=7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec) —

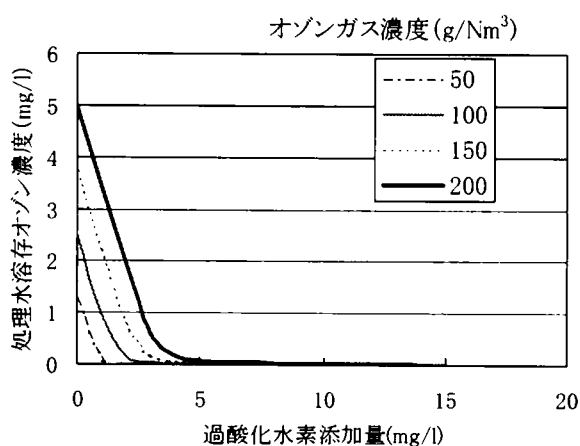


Fig. 3-4-5 過酸化水素添加量と処理水の
溶存オゾン濃度の関係

—オゾンガス濃度の影響、 $K_La=7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec) —

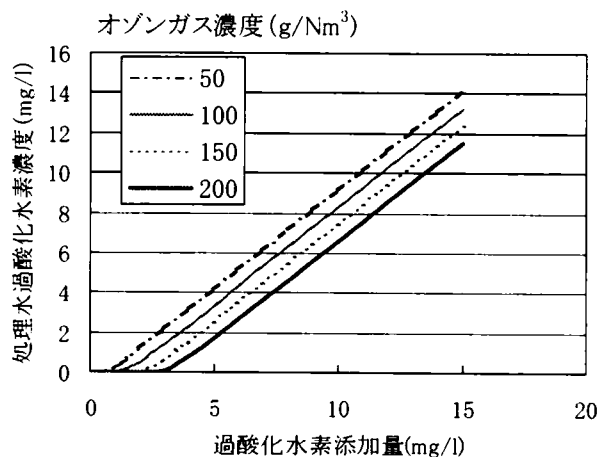


Fig. 3-4-6 過酸化水素添加量と処理水の
過酸化水素濃度の関係

—オゾンガス濃度の影響、 $K_La=7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec) —

値も増加する傾向が認められ、その値はオゾンガス濃度 50 g/Nm³ の場合が約 1 mg/l、同 100 g/Nm³ の場合が約 2 mg/l、同 150 g/Nm³ の場合が約 3 mg/l、同 200 g/Nm³ の場合が約 4 mg/l であった。さらに Fig. 3-4-6 より、処理水中の過酸化水素濃度が 2 mg/l 以上の場合は Fig. 3-4-3 と同様に傾きが 1 の直線となっており、各オゾン濃度における直線を外挿した x 軸との交点は上記の最適値とほぼ一致していることから、処理水中の過酸化水素濃度から過酸化水素添加量の最適値を推測する方法は K_La が異なっても適用できると考えられる。

4-2-2 総括オゾン移動容量係数の影響

ここでは、総括オゾン移動容量係数 K_La が 7.5×10^{-4} から 5.4 (1/sec) の範囲において、過酸化水素添加量の処理に与える影響を検討した。Table 3-4-2 に解析条件を示す。

Fig. 3-4-7 に、 K_La ごとの過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係を示す。また、過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン濃度、および過酸化水素濃度の関係を Fig. 3-4-8、9 に示す。これより、 K_La が小さい場合には TOC 除去率は低くなるが、 K_La が過大の場合にも逆に TOC 除去率が低下することが認められた。さらに、もっとも処理効果の高い条件 (K_La が 7.5×10^{-3} (1/sec)) では、処理水中の溶存オゾン濃度がもっとも高く、また処理水中の過酸化水素濃度はもっとも低い結果となった。

Table 3-4-2 総括オゾン移動容量係数の影響における数値解析条件

操作条件	
オゾンガス濃度	85 g/Nm ³
過酸化水素添加量	0~15 mg/l
G/L比	10/150
総括オゾン移動容量係数	$7.5 \times 10^{-4} \sim 5.4$ 1/sec
被処理水質	
酢酸濃度	10 mg/l
pH	6.9

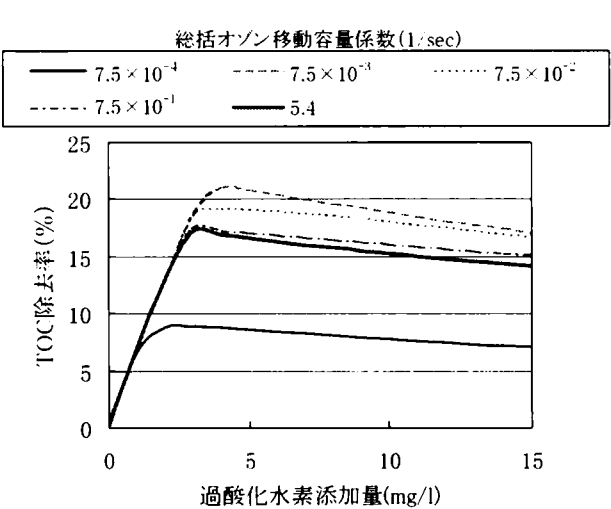


Fig. 3-4-7 過酸化水素添加量と TOC 除去効率の関係—総括オゾン移動容量係数の影響—

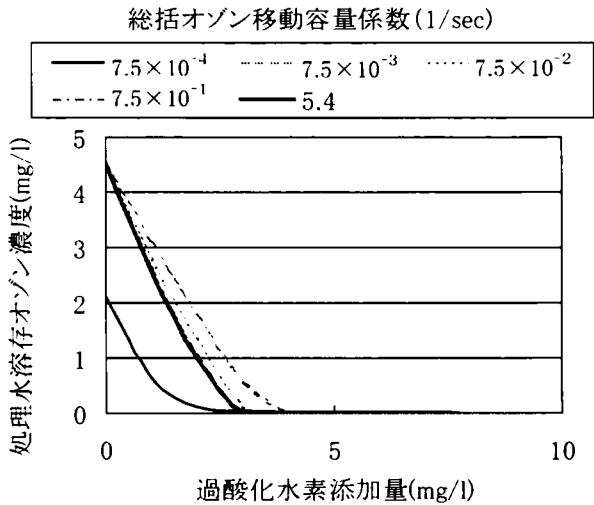


Fig. 3-4-8 過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン濃度の関係—総括オゾン移動容量係数の影響—

ガス中のオゾン濃度は K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合を除いて 99%以上が液に吸収されている結果となっていたことから、最適な処理条件はオゾンと過酸化水素の比のみによって決定されるものではなく、 K_{La} によっても影響を受けることが示唆された。

また、Fig. 3-4-9 において処理水の過酸化水素濃度は 1 mg/l 以上ではほぼ傾き 1 の直線となっており、これを直線として外挿した x 軸との交点は過酸化水素添加量の最適値とほぼ等しいことから、処理水中の過酸化水素濃度から添加量の最適値を推測する方法は処理条件に左右されにくく、広く適用可能と推測される。

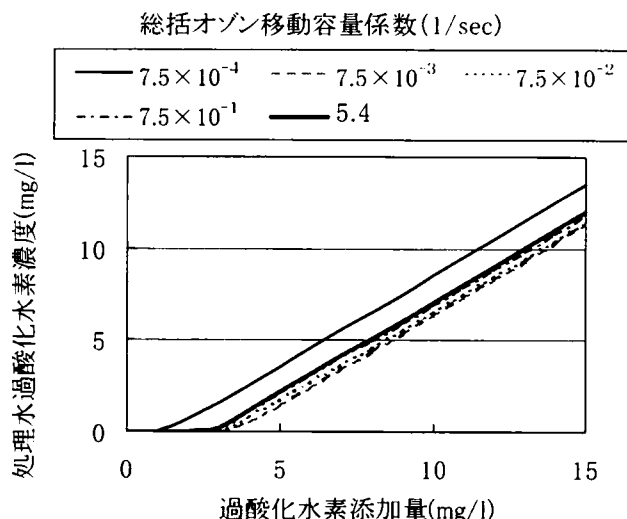


Fig. 3-4-9 過酸化水素添加量と処理水の過酸化水素濃度の関係—総括オゾン移動容量係数の影響—

K_{La} が 7.5×10^{-3} (1/sec) と 5.4 (1/sec) の場合の、過酸化水素添加量が 4 mg/l における反応槽内の状態図（流れ方向における濃度変化図）を Fig. 3-4-10 に示す。なお、Fig. 3-4-10 では TOC 除去率、オゾンガス濃度、過酸化水素濃度および溶存オゾン濃度を示したが、それぞれの濃度変化を見やすくするために各値は次のように換算した値を用いた。TOC 除去率は $(1 - \text{計算時点での TOC 濃度} / \text{入口 TOC 濃度})$ の値を、オゾンガス濃度は $(\text{計算時点でのオゾンガス濃度} / \text{入口オゾンガス濃度})$ の値を、過酸化水素濃度は $(\text{計算時点での過酸化水素濃度} / \text{過酸化水素添加量})$ の値を、溶存オゾン濃度は $(\text{計算時点での溶存オゾン濃度} / (\text{オゾンガス濃度} \times \text{ガス液比}))$ の値を用いた。

Fig. 3-4-10 によると、 K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合はオゾンの気相から液相への移動は非常に速やかであり、各濃度がほとんど初期にのみ変化している。とくに溶存オゾン濃度はガス混合直後に高濃度になるとともに急激に濃度が低下しており、また過

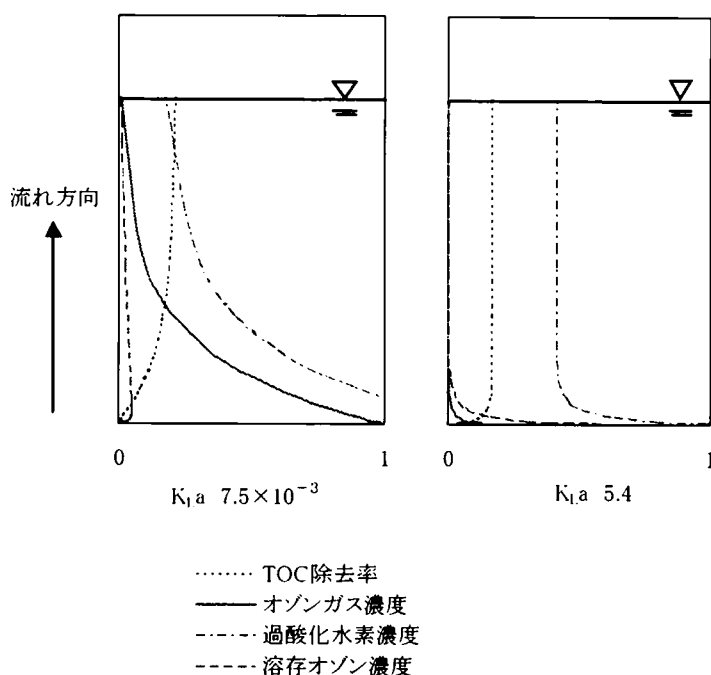


Fig. 3-4-10 反応槽の状態変化図

酸化水素濃度も初期に減少してその後平衡状態になることから、初期に反応して平衡状態になった後はオゾンが供給されなくなるために TOC 除去に有効な量の HO ラジカルが生成せず、処理効果が上昇しないと考えられる。これに対して K_{La} が 7.5×10^{-3} (1/sec) の場合は流れの進行にともなって溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度が低下し、TOC 除去率は徐々に上昇している。したがって処理効果を高めるためには、溶存オゾン濃度を一時的に高くするよりも、オゾンを継続的に供給することが重要であると考えられた。さらに、 K_{La} が 7.5×10^{-3} (1/sec) よりも大きい場合には、一時的に溶存オゾン濃度が高くなってオゾンが HO ラジカルに対するスカベンジャーとして作用し、TOC 除去率が低くなったものと推測される。なお、上記の結果は K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合のようにオゾンの吸収が速やかに行われる条件下では、オゾン接触槽における滞留時間を短くすることが可能であることを示唆している。これについては本章 4-2-6 で述べる。

一方、 K_{La} ごとに単位 TOC 除去量あたりのオゾン消費量を比較するため、 $\Delta O_3 / \Delta TOC$ を用いて比較することを試みた。ただし、 $\Delta O_3 / \Delta TOC$ は以下の式にしたがって算出した²⁰⁾。

$$\text{吸収オゾン量}(\text{mg } O_3/\text{l}) = (\text{注入ガスオゾン濃度}(\text{mg/Nl}) - \text{排ガスオゾン濃度}(\text{mg/Nl}))$$

$$\times \text{ガス流量}(\text{Nl/min}) / \text{液流量}(\text{l/min}) \quad (3-4-1)$$

$$\text{オゾン消費量}(\text{mg } O_3/\text{l}) = \text{吸収オゾン量}(\text{mg } O_3/\text{l}) - \text{溶存オゾン濃度}(\text{mg } O_3/\text{l}) \quad (3-4-2)$$

$$\Delta O_3 / \Delta TOC = \text{オゾン消費量}(\text{mg } O_3/\text{l}) / \text{TOC 減少量}(\text{mg/l}) \quad (3-4-3)$$

TOC 除去率が極大の部分で、各 K_{La} の値における $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の値を比較した結果が Fig. 3-4-11 である。

なお、Fig. 3-4-11 には同時に TOC 減少量 (ΔTOC) も示した。Fig. 3-4-11 によれば、 K_{La} が小さいほど消費オゾン量が少ない条件で処理が可能になることが認められた。ただし、 K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合には ΔTOC が小さくなくなり、TOC 除去量も含めて考慮すると、本解析条件では K_{La} は 7.5×10^{-3} (1/sec) 程度が最適であると考えられた。

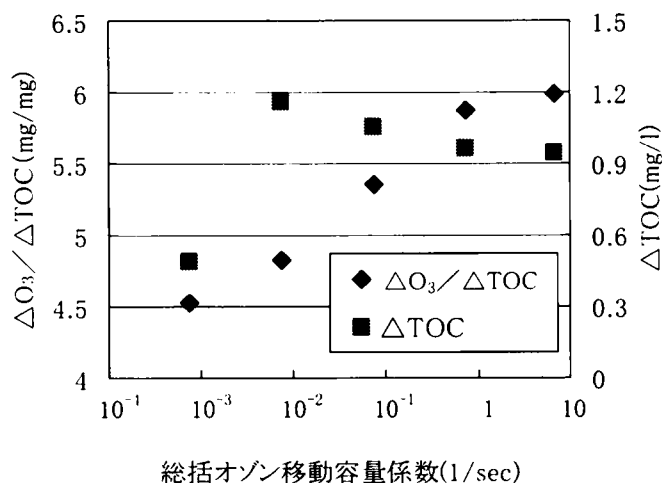


Fig. 3-4-11 総括オゾン移動容量係数と $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の関係

なお、この K_{La} の最適な値は装置や処理水の性状によっても異なると考えられる。これは、液相中の溶存オゾン濃度がこれらに影響を受けるためである。

4-2-3 酸化剤の添加順序

ここでは、オゾンと過酸化水素を添加する順序の処理効果への影響について、 K_La が 7.5×10^{-4} および 5.4 (1/sec) のそれぞれの場合において検討を行った。Table 3-4-3 に解析条件を示す。なお数値解析における初期条件としては、過酸化

Table 3-4-3 酸化剤の添加順序の検討における数値解析条件

操作条件	
オゾンガス濃度	85 g/Nm ³
過酸化水素添加量	1~10 mg/l
G/L比	10/150
総括オゾン移動容量係数	$7.5 \times 10^{-4}, 5.4$ 1/sec
被処理水質	
酢酸濃度	10 mg/l
pH	6.9

水素を先に添加した場合は Table 3-3-2 中の dissolvedO₃ の項の初期値を 0 として、またオゾンを先に添加した場合は gasO₃ の項の初期値が 0 であつ gasO₃ の吸収分がすべて dissolvedO₃ へあらかじめ移行したものと計算を行った。すなわち、 K_La が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合には吸収効率が約 40% であることから、gasO₃ の 40% が dissolvedO₃ へあらかじめ移行したものとし、かつ gasO₃ の初期値は 0 とした。また K_La が 5.4 (1/sec) の場合は吸収効率が 99% 以上であることから、gasO₃ の 100% が dissolvedO₃ へあらかじめ移行したものとし、かつ gasO₃ の初期値は 0 とした。

K_La が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合の過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係を Fig. 3-4-12 に、また K_La が 5.4 (1/sec) の場合を Fig. 3-4-13 に示す。 K_La が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合はオゾンを先に添加するよりも、過酸化水素を先に添加した方が TOC 除去率は高い結果となった。これに対して、 K_La が 5.4 (1/sec) の場合は処理効果に差は認められなかった。

K_La が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合の過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン濃度、および過酸化水素濃度の

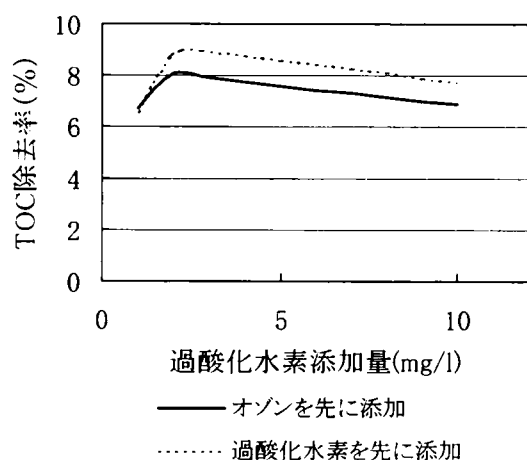


Fig. 3-4-12 過酸化水素添加量と TOC 除去効率の関係—酸化剤の添加順序の影響—
($K_La = 7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec))

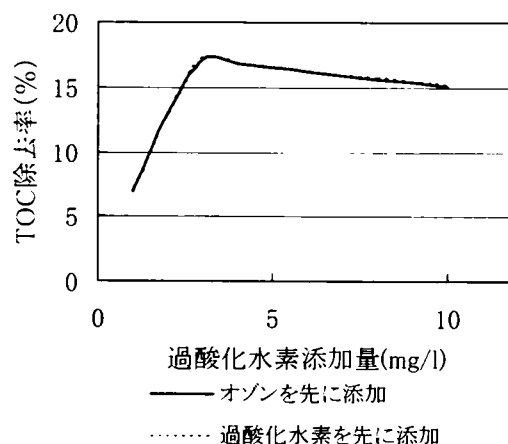


Fig. 3-4-13 過酸化水素添加量と TOC 除去効率の関係—酸化剤の添加順序の影響—
($K_La = 5.4$ (1/sec))

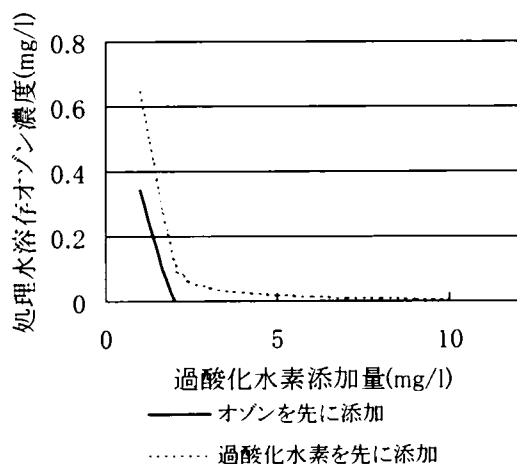


Fig. 3-4-14 過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン濃度の関係—酸化剤の添加順序の影響—
($K_La=7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec))

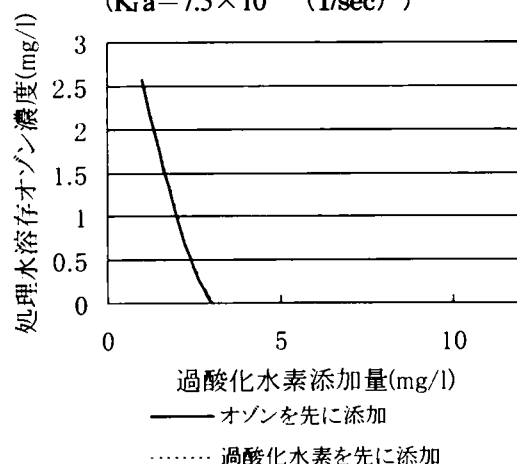


Fig. 3-4-16 過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン濃度の関係—酸化剤の添加順序の影響—
($K_La=5.4$ (1/sec))

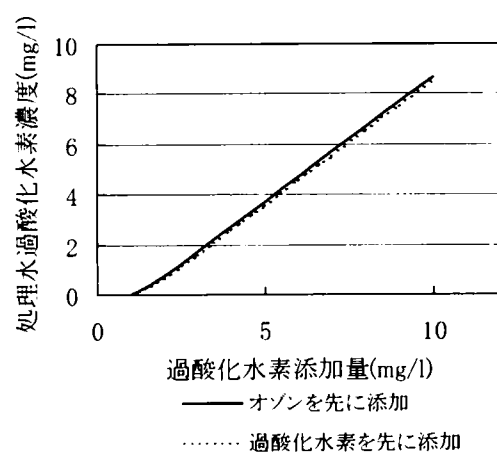


Fig. 3-4-15 過酸化水素添加量と処理水の過酸化水素濃度の関係—酸化剤の添加順序の影響—
($K_La=7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec))

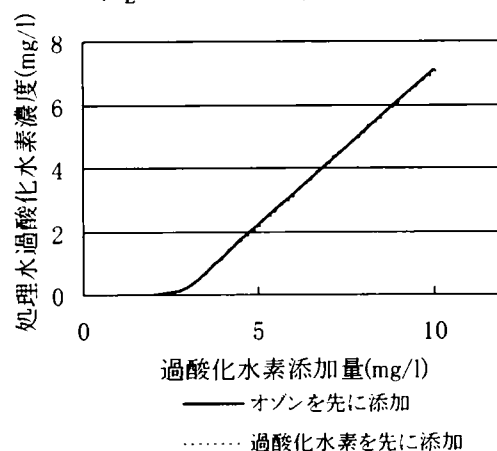


Fig. 3-4-17 過酸化水素添加量と処理水の過酸化水素濃度の関係—酸化剤の添加順序の影響—
($K_La=5.4$ (1/sec))

関係を Fig. 3-4-14、15 に示す。 K_La が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合、処理水中の過酸化水素濃度はほとんど差は認められないが、溶存オゾン濃度は過酸化水素を先に添加した方が高い結果となった。これは、過酸化水素を先に添加した場合、 K_La が小さいためにガス中にオゾンが高濃度で残留し、処理槽出口付近でも気相から液相へのオゾンの移動があることが原因と考えられる。また、過酸化水素を先に添加した方が TOC 除去率は高い結果となったのは、オゾンを先に添加した場合には反応槽内で速やかにオゾンが消費されてその後反応が進行しない状態になるのに対し、過酸化水素を先に添加した場合は徐々にオゾンが気相から液相に供給され、これによって TOC 除去に有効な量の HO ラジカルが継続的に発生し、TOC の除去が行われたためと推測される。

また、 K_La が 5.4 (1/sec) の場合の過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン濃度の関係、および過酸化水素濃度の関係を Fig. 3-4-16、17 に示す。 K_La が 5.4 (1/sec) の場合、TOC 除去率と同様、処理水中の溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度についても酸化剤の添加順序による差は認められなかった。これは、 K_La が非常に大きい

ためにオゾンの気相から液相への吸収が短時間で行われ、いずれの順序でも反応の状況に差が生じなかったためと考えられる。

以上より、 K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合は過酸化水素を先に添加した方が TOC 除去率は高くなり、 K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合は酸化剤の添加順序は TOC 除去率に影響しないと考えられた。なお、本節で検討対象としたのは酢酸溶液であり、オゾンと直接反応してこれを速やかに消費するような化合物は被処理水中に存在しない。しかし、オゾンと直接反応する化合物が含まれている実際の被処理水を想定すると、反応により溶存オゾン濃度が保持されない場合も考えられ、被処理水質によっても酸化剤の添加順序の影響は異なると予想される。

4-2-4 被処理水の濃度の影響

実際の水処理を行う場合、被処理水は濃度変動するのが一般的である。しかし、オゾン／過酸化水素処理法において被処理水の濃度の影響を検討した例はほとんどなく、実際の処理に適用した場合に被処理水の濃度変化が処理

Table 3-4-4 被処理水の濃度影響の検討における数値解析条件

操作条件	
オゾンガス濃度	85 g/Nm ³
過酸化水素添加量	1～10 mg/l
G/L比	10/150
総括オゾン移動容量係数	7.5×10^{-4} , 5.4 1/sec
被処理水質	
酢酸濃度	10, 20, 30 mg/l
pH	6.9

に及ぼす影響を予想すること、およびその対策を検討することは、現状では全く知見がないため困難である。そこで、被処理水中の被処理物質濃度が変動した場合の処理に与える影響について、数値解析により検討を行った。Table 3-4-4 に解析条件を示す。

K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) および 5.4 (1/sec) の場合の、過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係を Fig. 3-4-18、19 に示す。 K_{La} の値に関わらず、酢酸濃度が高くなるにつれて TOC 除去率は低下する傾向が認められた。また、 K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の際の過酸化水素添加量と処理水溶存オゾン濃度および処理水過酸化水素濃度の関係を Fig. 3-4-20、21 に、 K_{La} が 5.4 (1/sec) の際を同様に Fig. 3-4-22、23 に示す。処理水中の溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度はいずれの K_{La} の場合でも酢酸濃度の影響が少ないことが認められた。これらの結果より、酢酸濃度が高くなるにつれて TOC 除去率が低下するのは、 K_{La} 値および過酸化水素添加量が同じであれば HO ラジカルの発生量もほぼ同等となり、除去できる TOC 量が限られているためであると推測される。

なお、 K_{La} 値および過酸化水素添加量が同じであるとした場合、処理対象物質である酢酸の濃度が上昇すれ

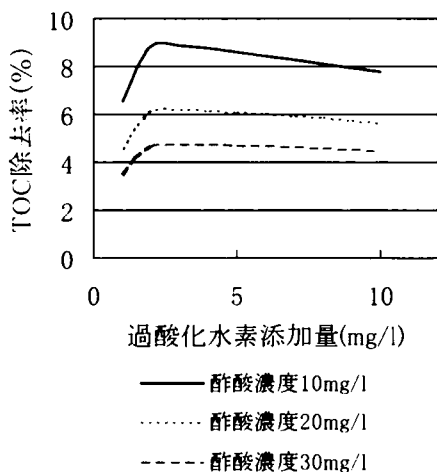


Fig. 3-4-18 過酸化水素添加量と TOC 除去効率
の関係 —酢酸濃度の影響—
($K_La=7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec))

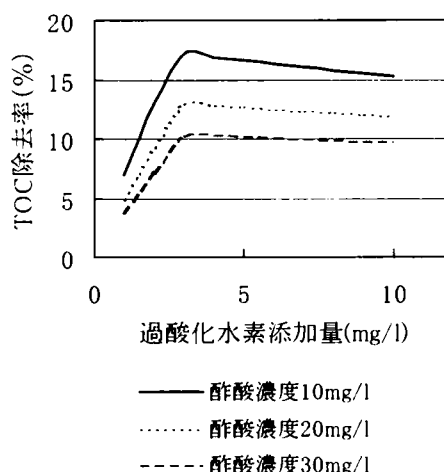


Fig. 3-4-19 過酸化水素添加量と TOC 除去効率
の関係 —酢酸濃度の影響—
($K_La=5.4$ (1/sec))

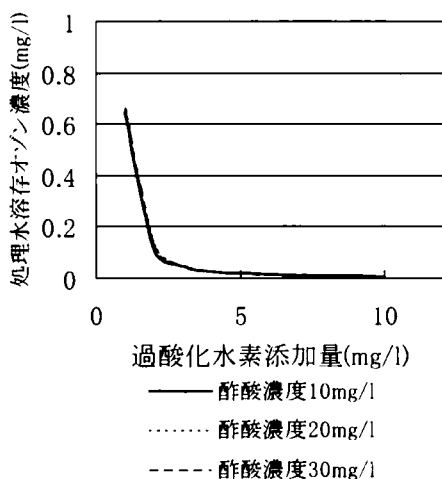


Fig. 3-4-20 過酸化水素添加量と処理水の溶存オゾン
濃度の関係 —酢酸濃度の影響—
($K_La=7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec))

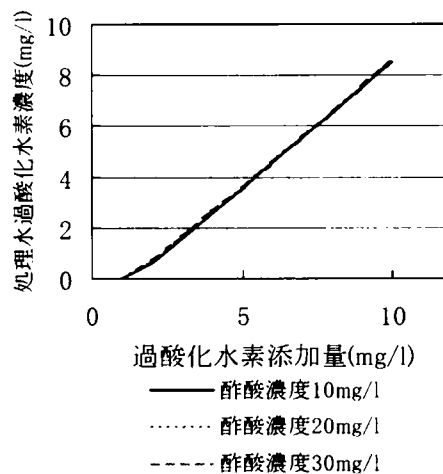


Fig. 3-4-21 過酸化水素添加量と処理水の過酸化水素
濃度の関係 —酢酸濃度の影響—
($K_La=7.5 \times 10^{-4}$ (1/sec))

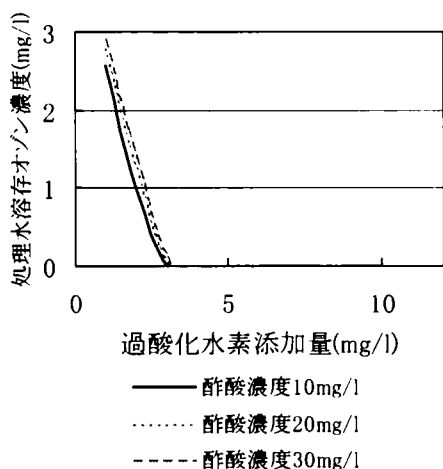


Fig. 3-4-22 過酸化水素添加量と処理水の溶存
オゾン濃度の関係 —酢酸濃度の影響—
($K_La=5.4$ (1/sec))

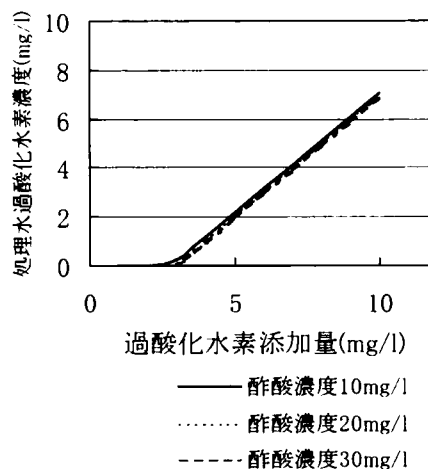


Fig. 3-4-23 過酸化水素添加量と処理水の過酸化
水素濃度の関係 —酢酸濃度の影響—
($K_La=5.4$ (1/sec))

ば、酢酸と反応する HO ラジカル量が増加し、TOC 除去量は酢酸濃度の増加にしたがって増大することも考えられる。そこで、過酸化水素添加量が 3 mg/l の場合について、TOC 除去量を算出した。その結果が Fig. 3-4-24 である。

TOC 除去量は酢酸濃度の増加とともに増大する結果となったが、TOC 除去量は酢酸濃度に比例的に増大するのではなく、その傾きは徐々に小さくなることが認められた。これは前述のように、HO ラジカルの発生量がほぼ同じと考えられ、酢酸濃度が高くなったことにより酢酸と反応する HO ラジカル量が増加したためであると考えられる。

以上より、オゾン／過酸化水素処理法における TOC 処理効果は被処理水濃度の影響を受け、被処理水濃度が高くなるほど TOC 除去率が低下すると考えられた。また TOC 除去量は酢酸濃度の増加とともに増大すると考えられた。

なお現実の廃水処理設備としては、何らかの手法で制御を行い、被処理水の濃度変動に関わらず処理水質が一定化することが理想的である。この手法に関しては、第 4 章において検討することとする。

4-2-5 pH の影響

促進酸化処理において、pH が処理に大きな影響を及ぼすことは様々な研究により明らかにされているが、過酸化水素添加量を含めて評価した例は少ない。そこで、ここでは pH が処理効果に与える影響について、過酸化水素添

加量を含めて推測することを試みた。なお数値解析は、Table 3-3-2 のモデルにおいて pH を固定、すなわち H^+ 、 OH^- 濃度を固定して計算を行った。Table 3-4-5 に解析条件を示す。

過酸化水素添加量と TOC 除去率の関係を、Fig. 3-4-25、26 に示す。これによると、pH 5 では TOC 除去は行われるが最適値は過酸化水素添加量 10 mg/l 以下では認められない。pH が 6 では過酸化水素添加量の最適値

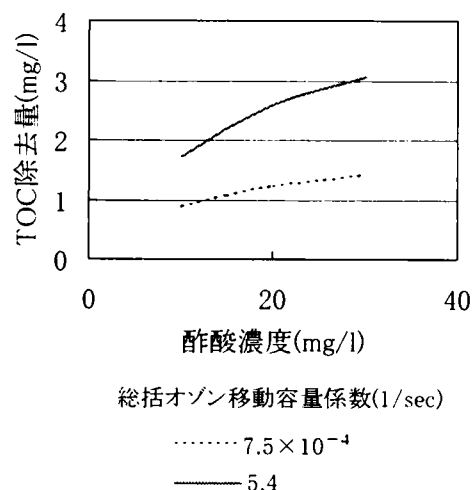


Fig. 3-4-24 被処理水中の酢酸濃度と TOC 除去量の関係

Table 3-4-5 pH の検討における数値解析条件

操作条件	
オゾンガス濃度	85 g/Nm ³
過酸化水素添加量	1~10 mg/l
G/L比	10/150
総括オゾン移動容量係数	7.5×10^{-4} l/sec
被処理水質	
酢酸濃度	10 mg/l
pH	5,6,7,8,9,10

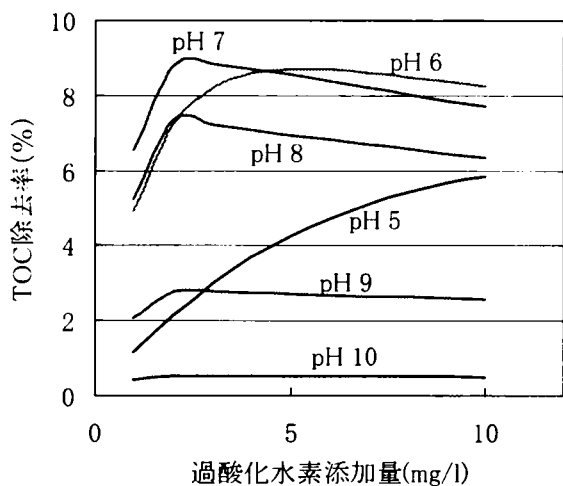


Fig. 3-4-25 過酸化水素添加量と TOC 除去効率
の関係—pH の影響 (1) —

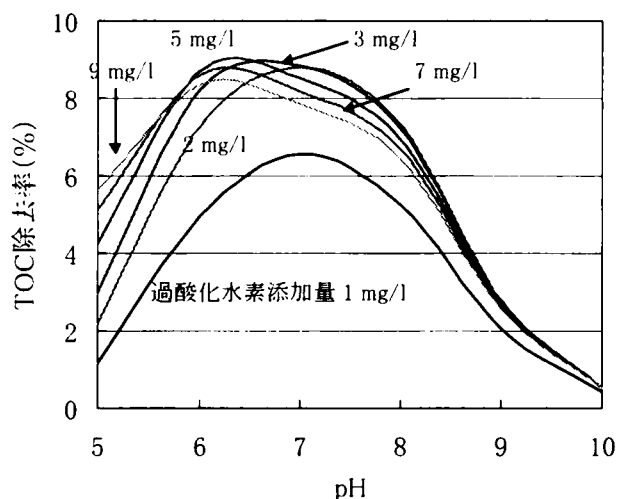


Fig. 3-4-26 過酸化水素添加量と TOC 除去効率
の関係—pH の影響 (2) —

は 4 mg/l 程度であり、pH 7 の場合が最も除去率が高く、また過酸化水素添加量の最適値も pH が低い場合に比べて小さくなっている。pH 8～10 では pH 値の増加とともに TOC 除去率が低下する傾向を示した。この結果は、Paillard らが報告している、オゾン／過酸化水素処理法が有効な領域は pH が 6.5～8 の間である²¹⁾こととほぼ一致する。また、過酸化水素添加量ごとに整理した場合 (Fig. 3-4-26)、pH が低い際には過酸化水素添加量が多いほど高い TOC 除去効果を示すが、pH が高くなるにしたがって過酸化水素添加量が多い場合の TOC 処理効果が低くなっている。

Fig. 3-4-27、28 に過酸化水素添加量と処理水中の溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度の関係を示す。pH が 5 の場合は溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度とも高い値を示しており、pH が大きくなるにつれて両者とも濃度が低下している結果となった。

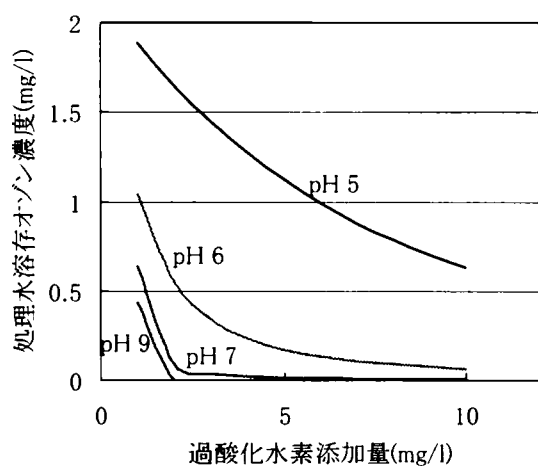


Fig. 3-4-27 過酸化水素添加量と処理水の
溶存オゾン濃度の関係—pH の影響—

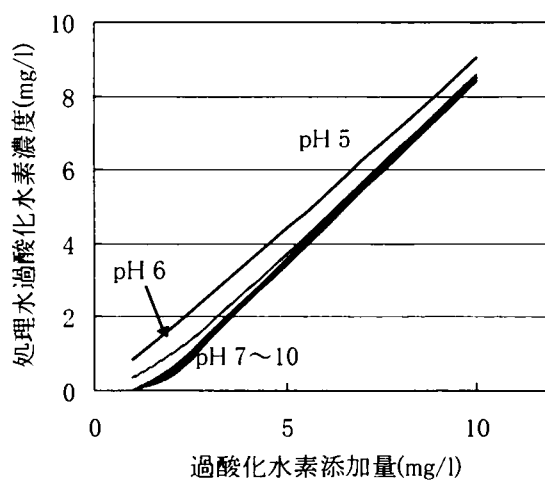


Fig. 3-4-28 過酸化水素添加量と処理水の
過酸化水素濃度の関係—pH の影響—

以上より、過酸化水素添加量の最適値が pH によって変化する理由としては、以下のように考えられる。すなわち、弱酸性域では過酸化水素の解離量が少なく (Table 3-3-1 の 39 式参照)、HO ラジカルを効果的に発生させるための過酸化水素添加量の最適値も中性付近に比べると大きな値となる。pH が上昇するにつれ、過酸化水素が解離して HO_2^- となる割合も増加するため、Table 3-3-1 の 7 式および 8 式より過酸化水素が解離した方が HO ラジカルに対するスカベンジャーとしての効果が高くなることから、過酸化水素添加量の最適値が小さくなる。

また、TOC 除去率が中性付近で最も大きくなっている理由は下記のように考えられる。弱酸性域では過酸化水素の解離が少ないために HO ラジカルの発生量も少なく、pH が弱アルカリ領域になると重炭酸イオンがさらに解離して炭酸イオンとなって HO ラジカルの無効消費量が大きくなるため (Table 3-3-1 の 9 および 10 式参照)、徐々に効果が低下する。

以上より、被処理水の pH は処理に大きな影響を与え、中性付近が最も処理効果が優れており、酸性から中性域では pH が高くなるとともに過酸化水素添加量の最適値は小さくなると考えられる。

4-2-6 反応時間に関する考察

オゾン／過酸化水素処理法は、ラジカルを利用した酸化処理方法である。ラジカル反応は非常に急速に進行するため、オゾン／過酸化水素処理法における酸化反応に要する時間は非常に短いことも考えられる。そこで、オゾン

Table 3-4-6 反応時間の考察における数値解析条件

操作条件	
オゾンガス濃度	85 g/ Nm^3
過酸化水素添加量	3 mg/l
G/L比	10/150
総括オゾン移動容量係数	7.5×10^{-4} , 5.4 1/sec
被処理水質	
酢酸濃度	10 mg/l
pH	6.9

／過酸化水素処理法に必要な処理時間を推測するため、Table 3-4-6 に示す解析条件で経過時間ごとの処理状況を検討した。

結果を Fig. 3-4-29 に示す。 K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合は 300 秒経過時までに TOC 除去率が 15% を越え、その後徐々に増加して 500～600 秒以降はほぼ定常状態となっている。これに対し、 K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合は経過時間とともに TOC 除去率が増大する傾向となっている。これは、 K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合は総括オゾン移動容量係数が大きいため、初期にほぼすべてのオゾンが気相から液相に移動して定常状態に達するのにに対し、 K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合では総括オゾン移動容量係数が小さく、オゾンが液相へ移動しきらな

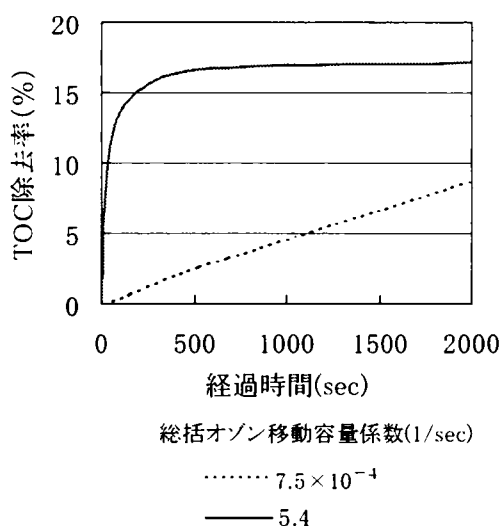


Fig. 3-4-29 TOC 除去率の経時変化

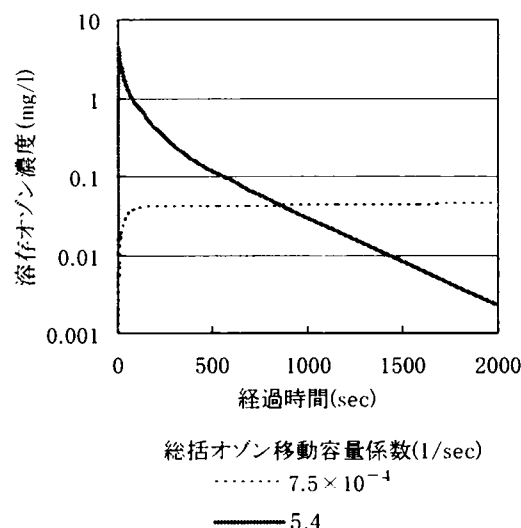


Fig. 3-4-30 溶存オゾン濃度の経時変化

い (オゾンガスの吸収効率 は約 40%) ためであると考えられる。

また、溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度の経時変化を Fig. 3-4-30、31 に示す。溶存オゾン濃度は、 K_La が 5.4 (1/sec) の場合は急激に上昇して高くなった後低下しているのに対し、 K_La が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合は初期に濃度上昇した後、さらに徐々に濃度が増加する傾向が認められた。また過酸化水素濃度は、 K_La によらずほぼ類似の傾向を示していた。

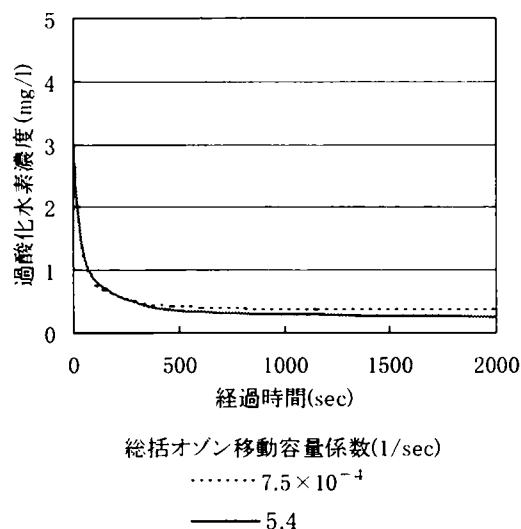


Fig. 3-4-31 過酸化水素濃度の経時変化

以上の事項より、 K_La が大きい場合には反応時間が短く、とくに K_La が 5.4 (1/sec) の場合は反応槽の滞留時間を 500～600 秒程度にできることが認められた。また、この場合はオゾン溶解速度が非常に速いため、反応のみに要する時間と同等と考えることができ、反応を完了させるには 500～600 秒程度の時間を確保すればよいと考えられた。一方、 K_La が小さい場合には反応槽の滞留時間を大きくすることによって TOC 除去効果の向上が期待できる。ただし、その滞留時間は K_La の値と関係していると考えられ、 K_La 値に応じた滞留時間とすることによって効率的な処理装置にできると予想される。

4-3 微量有機汚染物質分解に関する考察

ここでは、微量有機汚染物質除去に関する理解を深めることを目的とし、本章第3節において構築したモデルに微量有機汚染物質の反応を加えて数値解析を行い、各種因子の処理に及ぼす影響を把握することを試みた。なお、処理に影響を与える因子としては様々なものが考えられるが、オゾンとの直接反応が重要になることから微量有機汚染物質のオゾンとの反応速度定数を、また本章4-2の結果から総括オゾン移動容量係数および過酸化水素添加量を取りあげた。さらに、ラジカルを含む各種化合物および水質指標の経時的な濃度変化を検討して微量有機汚染物質分解の状況を把握し、これより微量有機汚染物質の分解に対するオゾンとHOラジカルの寄与を試算した。また、他のラジカル種が微量有機汚染物質分解に関与する場合について考察を行った。

4-3-1 解析方法

1) 解析モデル

モデル構築の詳細については本章第3節で記載したため、ここではモデルの変更点について述べる。

廃水中の微量有機汚染物質としては様々なものが想定されるが、現在有害物質として規制が設けられているものだけでも有機塩素化合物類や農薬類をはじめとして種々の化合物が挙げられ、これら以外にも内分泌攪乱化学物質やリン酸エステル類など、膨大な種類の化合物が挙げられる。さらに、ダイオキシン類でもコプラナーPCBを含めるとその種類は222種あるとされる²²⁾。これらの中には、オゾンと直接反応して分解される化合物もあり、またオゾンとは反応せずHOラジカルによって分解される化合物もある。これら微量有機汚染物質のHOラジカルとの反応速度定数は 10^9 ($1/(M \cdot s)$)以上の値であることが多い²³⁾が、オゾンとの反応速度定数は化合物によって大きく異なる。また、ヒドロペルオキシラジカル(HO_2 ラジカル)などの、オゾンやHOラジカル以外の化合物と反応する可能性も考えられ、加えて反応によって発生するラジカルの種類や量も物質ごとに異なると予想されることから、微量有機汚染物質はその種類によって処理特性が大きく異なるものと考えられる。

上記の事項を考慮すると、すべての微量有機汚染物質に対応した数値解析モデルを構築することは現状では困難であり、また構築できたとしても不明なパラメータが非常に多くなり、現実の現象を把握できるとは言い難い。そこで本研究では、簡略化のために微量有機汚染物質に関する反応を以下のように仮定して数値解析を行うこととした。

Table 3-4-7 モデルにおいて考慮した反応（追加分）

Serial No.	Reaction					Reaction rate constant
42	MP	+	HO·	→	negligible products	4.0×10^9 (1/(M·sec))
43	MP	+	O ₃	→	negligible products	γ (1/(M·sec))

- ①微量有機汚染物質はHO ラジカルおよびオゾンと反応し、それ以外とは反応しない。
- ②微量有機汚染物質とHO ラジカルの反応速度は、芳香族化合物のHO ラジカルとの反応速度定数が 4×10^9 (1/(M·s)) 程度と報告されているものが多い²⁾ ことから、 4×10^9 (1/(M·s)) とする。
- ③微量有機汚染物質はその濃度が他の有機物に比べて非常に低いため、HO ラジカルやオゾンと反応して生成する副生成物は、ラジカル類も含めて無視できる。
- ④被処理水は、酢酸溶液中に微量有機汚染物質が混入しているものである。
- ⑤微量有機汚染物質は1物質である。

以上の仮定に基づいて反応式を作成し、さらにオゾンと微量有機汚染物質 (micropollutant ; MP) の反応速度定数は未知数 γ とし、これを様々な値に設定して数値解析を行うこととした。モデルにおいて考慮した反応式は、Table 3-4-7 に示した反応を Table 3-3-1 に加えたものである。なお、Table 3-3-1 中の 40 式右辺の係数は本章第3節の予備計算において求めた通りである。

2) 解析条件

微量有機汚染物質の除去効果に影響を与える因子としては、オゾン注入率、過酸化水素添加量、処理対象である微量有機汚染物質の種類と濃度、被処理水中の共存物質の種類とその濃度、装置形状などが考えられる。ただし、本研究ではとくに総括オゾン移動容量係数、過酸化水素添加量、および微量有機汚染物質のオゾンとの反応速度が処理に与える影響を検討することを主目的としている。したがって、微量有機汚染物質のオゾンとの反応速度定数が除去に与える影響を、総括オゾン移動容量係数および過酸化水素添加量を変化させて検討することとした。またその状況を詳細に把握するため、溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度、HO ラジカル濃度、TOC 濃度、および微量有機汚染物質濃度の経時変化についても検討した。さらに、微量有機汚染物質分解に対するオゾン、HO ラジカルの寄与についても検討を行った。

実際の計算を行うにあたり、総括オゾン移動容量係数 K_La の値を 5.4 (1/sec) および 7.5×10^{-4} (1/sec) とし、微量有機汚染物質とオゾンの反応速度定数 γ を様々な値に設定して計算を行った。なお、微量有機汚染物質は

Table 3-4-8 微量有機汚染物質分解の検討における数値解析条件

解析番号	解析条件						
	操作条件				被処理水質		
	オゾンガス 濃度 g/Nm ³	過酸化水素 添加量 mg/l	G/L比 —	総括オゾン 移動容量係数 1/sec	酢酸濃度 mg/l	微量有機汚染 物質濃度 M	γ 1/(M·sec)
Case 1	85	0～6	10/150	5.4	10	1×10^{-12}	60,80,100
Case 2	85	0～6	10/150	5.4	100	1×10^{-12}	12,14,16,18
Case 3	85	0～6	10/150	7.5×10^{-1}	10	1×10^{-12}	80,100,120,140
Case 4	85	0～6	10/150	7.5×10^{-1}	100	1×10^{-12}	15,20,25

ダイオキシン類を想定し、初期濃度を 1×10^{-12} (M)とした。数値解析における初期条件およびその他の解析条件は本章第3節と同様である。

4-3-2 微量有機汚染物質のオゾンとの反応性が及ぼす影響

具体的な解析条件を Table 3-4-8 に示す。被処理水質としては本章第3節における実験と同じ酢酸濃度 10 mg/l の場合と、酢酸濃度 100 mg/l の場合について検討を行った。酢酸濃度 100 mg/l の場合は廃棄物最終処分場浸出水の二次処理水など、比較的高濃度の有機物を含有した被処理水中の微量有機汚染物質分解の状況を検討することを意図したものである。ただし、廃棄物最終処分場浸出水の二次処理水などはオゾンと直接反応する化合物も含まれているため、その水質は必ずしも酢酸溶液で近似できるとは限らない。したがって、本検討における TOC や微量有機汚染物質の除去率の絶対値は大きな意味を持たず、相対的に比較できる結果を導出したことになる。

Case 1 の場合の微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響を Fig. 3-4-32 に示す。なお Fig. 3-4-32 では、微量有機汚染物質のオゾンとの反応速度定数 (以下、 γ と記す) が 60～100(1/(M·s)) の範囲の数値解析結果を示したが、これは予備計算においてこの範囲の γ の影響が特徴的であったためである。Fig. 3-4-32 より、 γ の値によって過酸化水素添加量の処理に与える影響は変化する結果となった。すなわち Case 1 の場合、 γ が 80(1/(M·s)) 程度以上でオゾン単独処理の方が高い処理効果を示し、60(1/(M·s)) 程度以

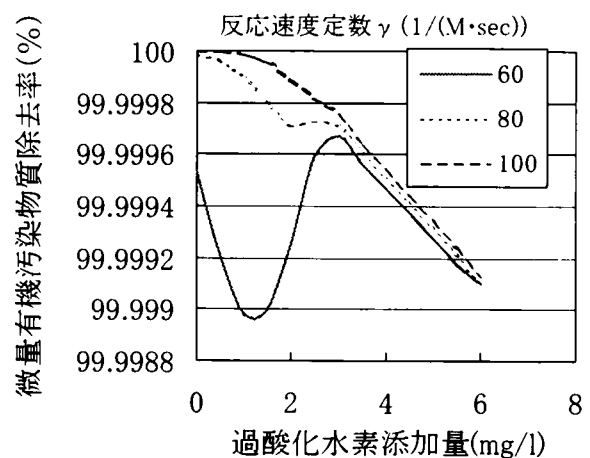


Fig. 3-4-32 微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響 —Case 1—

下ではオゾン／過酸化水素処理法の方が高い微量有機汚染物質除去効果を示した。

また、 γ が $60 \sim 100 (1/(M \cdot s))$ の範囲では、過酸化水素を 1 mg/l 程度添加した場合はオゾン単独処理よりも微量有機汚染物質の除去効果が低くなり、除去率が極小となる部分が存在することが認められた。ただし、 γ が上記の範囲よりも小さい場合は過酸化水素添加量 0 mg/l の場合の除去率が低くなり、また逆に大きい場合は過酸化水素添加量 0 mg/l の場合の除去率が高くなって、極小値の存在は認められなかった。極小値が存在するのは、過酸化水素を 1 mg/l 程度添加した場合、溶存オゾンはラジカル反応によって消費されて微量有機汚染物質の分解に寄与する量が減少し、また HO ラジカルの発生量が少なかったために除去効果が低くなったためと考えられる。

なお、Fig. 3-4-32 では報告されている実験値^{24,25)}よりも非常に高い除去率が算出されているが、これは用いた被処理水質が大きく異なることが原因と考えられる。すなわち、本数値解析では溶存オゾンと直接反応する共存有機物が想定されておらず、また Case 1 の解析条件では HO ラジカルと反応する有機物濃度も実際の浸出水に比べて非常に低いため、溶存オゾン濃度が高くなって実験値よりも大幅に高い除去率となったものと考えられる。また、前述したように除去率の絶対値は意味をもたないが、Fig. 3-4-32 の除去率は実際上誤差範囲と解釈することもできる。以上より、Case 1 よりも高濃度の廃水を想定した条件である Case 2 について以下に考察する。

Fig. 3-4-33 に、Case 2 の場合の微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響を示す。Case 2 は Case 1 の場合よりも酢酸濃度が高くなった際の解析結果であり、微量有機汚染物質の除去率は Case 1 に比べて低くなっている。ただし、この場合も Fig. 3-4-32 と同様、 γ 値により過酸化水素添加量の処理に与える影響は変化する結果となった。すなわち、 γ

が $16 (1/(M \cdot \text{sec}))$ 以上になるとオゾン単独処理の方が高い処理効果を示し、 $14 (1/(M \cdot \text{sec}))$ 以下ではオゾン／過酸化水素処理法の方が効果が高くなる結果となった。

また、 γ 値が $14 \sim 16 (1/(M \cdot s))$ の範囲では、Fig. 3-4-32 の場合と同様、過酸化水素を $1 \sim 2 \text{ mg/l}$ 程度添加した場合にオゾン単独処理よりも効果が低くなり、除去率が極小となる部分が

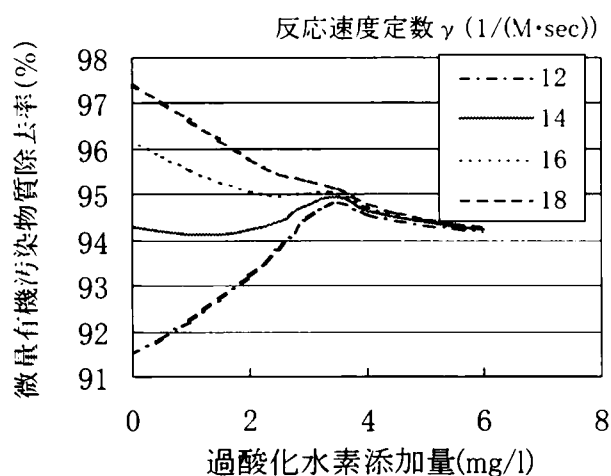


Fig. 3-4-33 微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響 —Case 2—

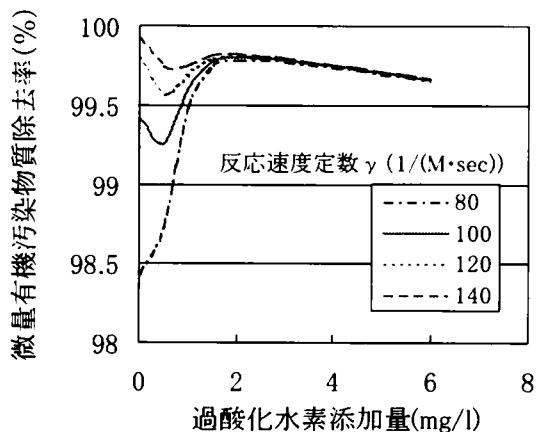


Fig. 3-4-34 微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響 —Case 3—

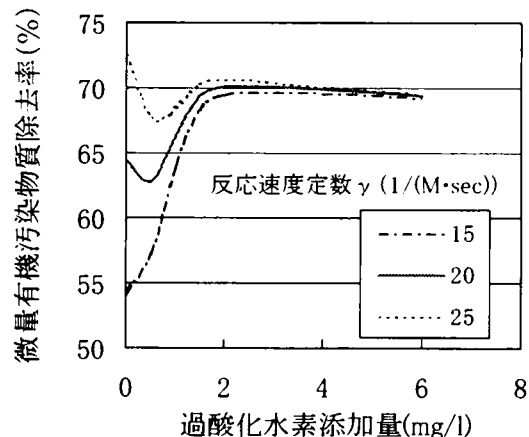


Fig. 3-4-35 微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響 —Case 4—

存在することが認められた。

オゾン単独処理がオゾン／過酸化水素処理の除去率を上回る場合の γ 値は、Case 1では $80(1/(M \cdot s))$ 程度、Case 2では $16(1/(M \cdot s))$ 程度であり、Case 1の方が大きくなっていた。これについては本章4-3-5に後述する。

Fig. 3-4-34, 35にCase 3およびCase 4の微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響を示す。これらの場合もFig. 3-4-32, 33と同様、 γ 値により過酸化水素添加量の処理に与える影響は変化する結果となった。すなわち、 γ がCase 3では $140(1/(M \cdot s))$ 以上、Case 4では $25(1/(M \cdot s))$ 以上になるとオゾン単独処理の方が高い処理効果を示し、それよりも小さい値ではオゾン／過酸化水素処理の方が効果が高くなる結果となった。また、 γ の値によって過酸化水素を 1 mg/l 程度添加した場合にオゾン単独処理よりも効果が低くなり、除去率が極小となる部分が存在することが認められた。

なお、Case 1と3、2と4の組み合わせは、それぞれ被処理水質が同じで K_{La} のみ変更した条件を解析したものであるが、いずれの場合も微量有機汚染物質の除去率は K_{La} が $5.4 (1/\text{sec})$ の場合の方が高くなっており、本章4-2-2におけるTOC除去率の場合と同様の結果となった。またCase 1と2、3と4の組み合わせはそれぞれ被処理水質のみを変更した条件での解析であり、被処理水質中のTOC濃度が高いほど微量有機汚染物質の除去率は低くなっており、本章4-2-4におけるTOC除去率の場合と同様であった。

Fig. 3-4-36～39に各解析条件における過酸化水素添加量とTOC除去率の関係を示す。TOCは、その構成成分のほとんどがオゾン単独では処理できない酢酸であり、また微量有機汚染物質が酢酸に比べて非常に低い濃度であるため、 γ 値の影響は受けないことが認められた。なお、TOC低減に対する過酸化水素添加量の

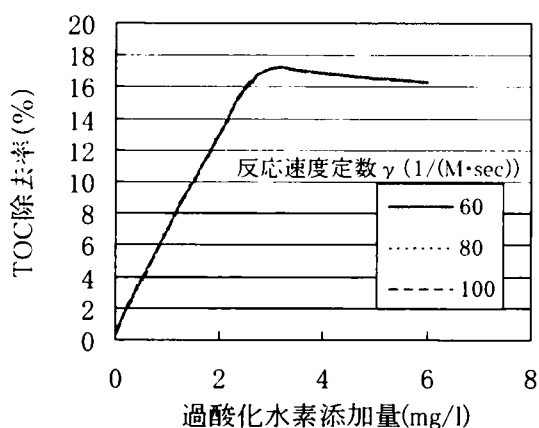


Fig. 3-4-36 微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響 —Case 1—

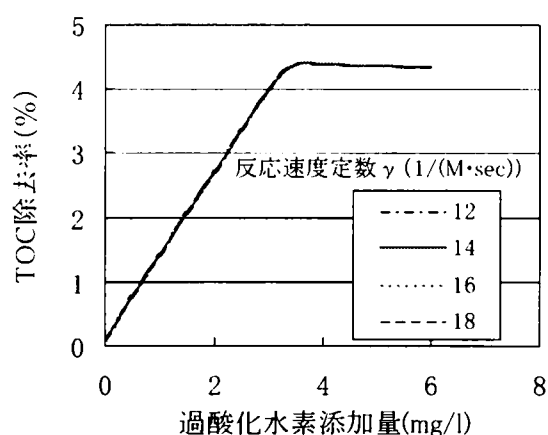


Fig. 3-4-37 微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響 —Case 2—

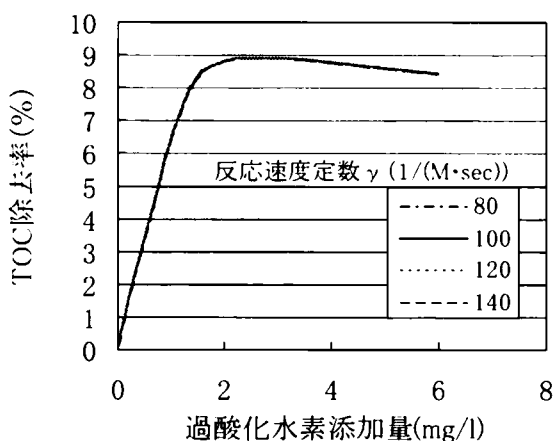


Fig. 3-4-38 微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響 —Case 3—

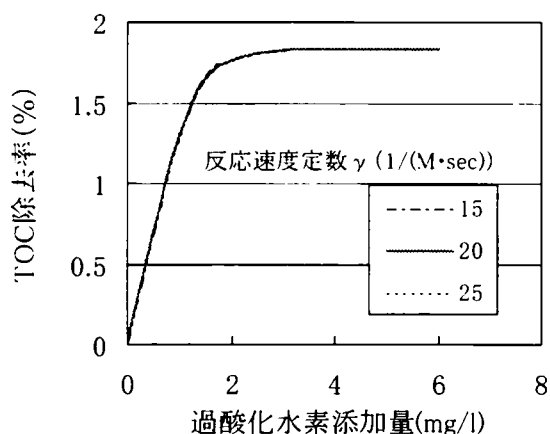


Fig. 3-4-39 微量有機汚染物質分解に対する過酸化水素添加量の影響 —Case 4—

最適値は、Case 1 および 3 の場合はそれぞれ 3 mg/l、2 mg/l であり、微量有機汚染物質除去を極大化する過酸化水素添加量と等しくなった。これに対して、Case 2 および 4 の場合、過酸化水素添加量が大きくなっても TOC 除去率はほとんど変化せず、過酸化水素添加量に明らかな最適値は認められなかった。これらの事項より、過酸化水素添加量の最適値に関しては以下のように考えられる。

過酸化水素添加量に最適値が認められるのは、前述のように過酸化水素を過剰に添加した場合にこれが HO ラジカルに対するスカベンジャーとして作用することが原因であると考えられる。これは、Table 3-3-2 中の $d[HO\cdot]/dt$ の式において、右辺で $k_7[H_2O_2][HO\cdot]$ の項の寄与が大きいことを示唆している。ただし、Case 2、4 の場合のように HO ラジカルと反応する化合物が高濃度で被処理水中に存在する場合、Table 3-3-2 中の $d[HO\cdot]/dt$ 式において、右辺で $k_{40}[A][HO\cdot]$ の値が大きくなる。例えば Case 2 において過酸化水素添加量

が 6 mg/l の場合を想定すると、HO ラジカルと過酸化水素の反応速度は Table 3-3-1 の 7 式より、 $k_7[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}\cdot]=2.7 \times 10^7 \times (6 / (34 \times 1000)) \cdot [\text{HO}\cdot]=4.76 \times 10^3 \cdot [\text{HO}\cdot]$ となり、HO ラジカルと酢酸の反応速度は Table 3-3-1 の 40 式より、 $k_{40}[\text{A}][\text{HO}\cdot]=8.5 \times 10^7 \times (100 / (60 \times 1000)) \cdot [\text{HO}\cdot]=1.42 \times 10^5 \cdot [\text{HO}\cdot]$ となる。したがって過酸化水素と HO ラジカルとの反応速度は、酢酸と HO ラジカルとの反応速度に比べて約 1/30 程度になり、ほとんど無視できる程度になる。このため、過酸化水素が過剰に存在して HO ラジカルをスカベンジャーとして作用する影響が TOC 除去率として現れにくい状況となり、TOC 除去に対する明らかな過酸化水素添加量の最適値が認められにくくなったものと推測される。

以上より、 K_{La} や被処理水中の TOC 濃度にかかわらず、 γ の値が大きくなればオゾン単独処理の方が除去効果が高くなる場合があること、 γ の値によっては過酸化水素を微量添加することによって除去率が極小となる場合があること、TOC 除去率に対しては被処理水質によっては過酸化水素添加量の最適値が明確でなくなる場合があることが認められた。

4-3-3 経時的な濃度変化

ここでは、微量有機汚染物質の分解に関する理解をさらに深めるため、経時的な各物質の濃度変化について検討した。解析条件を Table 3-4-9 に示す。Case 5～8 はそれぞれ Table 3-4-8 の Case 1～4 に相当する。なお、ここで示すのは各解析条件ごとに一種類の γ 値であるが、 γ の値は微量有機汚染物質の結果以外はほとんど影響を与えなかった。

1) K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合 (Case 5、6)

Case 5 の溶存オゾン濃度の経時変化を Fig. 3-4-40 に示す。 K_{La} が非常に大きいため、溶存オゾン濃度は

Table 3-4-9 経時的な濃度変化の検討における解析条件

解析番号	解析条件						
	操作条件				被処理水質		
	オゾンガス 濃度 g/Nm ³	過酸化水素 添加量 mg/l	G/L比 —	総括オゾン 移動容量係数 1/sec	酢酸濃度 mg/l	微量有機汚染 物質濃度 M	γ 1/(M・sec)
Case 5	85	0～6	10/150	5.4	10	1×10^{-12}	100
Case 6	85	0～6	10/150	5.4	100	1×10^{-12}	14
Case 7	85	0～6	10/150	7.5×10^{-4}	10	1×10^{-12}	100
Case 8	85	0～6	10/150	7.5×10^{-4}	100	1×10^{-12}	14

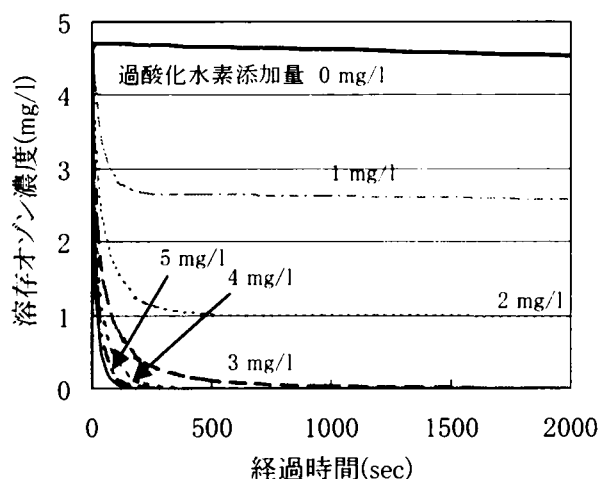


Fig. 3-4-40 溶存オゾン濃度の経時変化—Case 5—

瞬時に上昇するが、その後経時的に減少する傾向が認められた。とくに過酸化水素を添加した場合は速やかに濃度が低下する結果となっており、過酸化水素添加量が多いほど濃度の低下する程度も大きい傾向を示した。これは、過酸化水素が溶液中に高濃度で存在するほどオゾンと反応するラジカル類の濃度が高くなり、オゾンが消費されることが原因と考えられる。

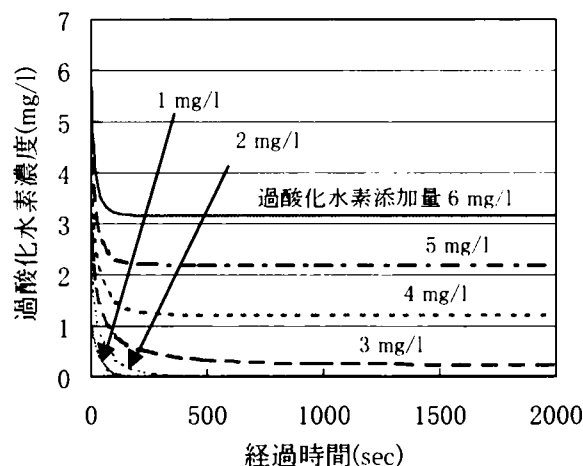


Fig. 3-4-41 過酸化水素濃度の経時変化—Case 5—

次に、過酸化水素濃度の経時変化を Fig. 3-4-41 に

示す。過酸化水素添加量が 2 mg/l 以下では 400 秒経過時までに過酸化水素が消費されてほぼ 0 となることが認められた。これに対し、過酸化水素添加量が 3 mg/l 以上では、速やかに濃度が低下した後定常状態が継続することが認められた。これらの結果より、過酸化水素添加量が 2 mg/l 以下では、過酸化水素が不足して処理効果が低くなることが示唆された。

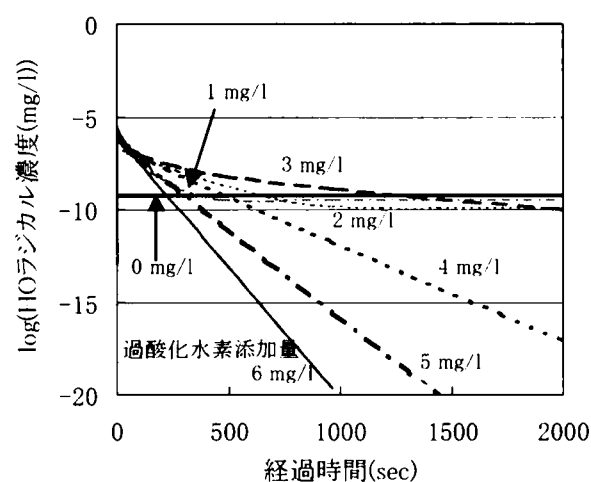


Fig. 3-4-42 HO ラジカルの経時変化—Case 5—

HO ラジカル濃度の経時変化を Fig. 3-4-42 に示す。過酸化水素を添加しない場合、HO ラジカル濃度はほぼ一定の濃度が維持されている。これに対し、過酸化水素を添加した場合には処理開始直後に急激に HO ラジカル濃度が上昇し、経過時間とともに速やかに低下する結果となった。HO ラジカル濃度の低下の傾向は過酸化水素添加量によって異なり、3 mg/l の場合が HO ラジカル濃度の低下がもっともゆるやかであった。ただし、過酸化水素添加量が 3 mg/l の場合でも、HO ラジカル濃度は経過時間 1300 秒を超過した付近でオ

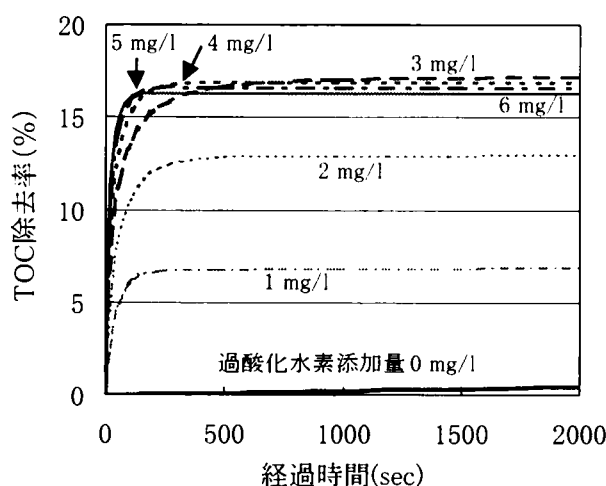


Fig. 3-4-43 TOC 除去率の経時変化—Case 5—

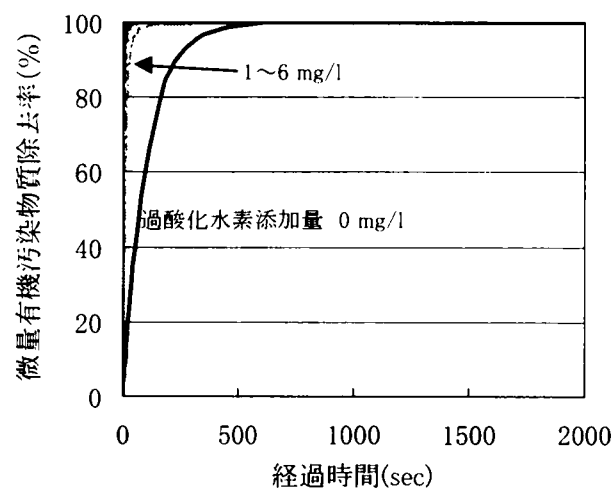


Fig. 3-4-44 微量有機汚染物質除去率の経時変化—Case 5—

ゾン単独処理の場合よりも低下していた。

Fig. 3-4-43 に TOC 濃度の経時変化を示す。TOC 除去率は、経過時間 300 秒程度までは過酸化水素添加量が大きい程高くなるが、経過時間 700 秒までにほぼ平衡に達している結果となった。過酸化水素添加量 3 mg/l の場合、経過時間 100 秒までは過酸化水素が 4 mg/l 以上の場合よりも TOC 除去率は低いが、Fig. 3-4-42 で示されたように、HO ラジカル濃度が比較的高く保たれるために徐々に TOC が減少し、結果的にもっとも高い TOC 除去率を示したものと考えられた。

なお HO ラジカル濃度は、経過時間 1300 秒以降で過酸化水素を添加しない場合が最も高い濃度を示していたが、Fig. 3-4-43 よりその際の TOC 除去効果は低く、このレベルの HO ラジカル濃度は TOC 除去にはほとんど貢献しないと考えられた。

微量有機汚染物質濃度の経時変化を Fig. 3-4-44 に示す。過酸化水素を添加した場合、微量有機汚染物質は経過時間 100 秒までにほぼ除去されているのに対し、過酸化水素を添加しない場合は除去に必要な時間が長くなることが認められた。これは、過酸化水素を添加した場合は初期に高い濃度で発生した HO ラジカルによって瞬時に分解が進行するのに対し、過酸化水素を添加しない場合は微量有機汚染物質とオゾンの反応速度が低いために除去に必要な時間が長くなったものと考えられる。

次に、Case 6 の数値解析結果を、Fig. 3-4-45～49 に示す。各物質の経時的な変化は Case 5 の場合とほぼ類似の傾向を示していることが認められた。ただし、Case 5 の場合と比較して溶存オゾン濃度が高く、過酸化水素濃度が低い結果となっていた。また、同じく Case 5 と比較して HO ラジカル濃度は過酸化水素添加量 3 mg/l 以下では低く、4 mg/l 以上では高くなっていた。

これらの理由は以下のように考えられる。酢酸濃度が高い場合、生成した HO ラジカルが酢酸と反応して消失する割合が増加する。 HO ラジカルがオゾンや過酸化水素と反応して消失する場合は Table 3-3-1 の 4 式や 7 式のように HO_2 ラジカルが発生するため、その結果過酸化水素が生成される。しかし、それに比べて酢酸と反応して消失する場合の HO_2 ラジカルの発生する割合は非常に少なく、過酸化水素の生成量も少なくなり過酸化水素消費量が増大する。その結果、過酸化水素添加量が同じであれば過酸化水素濃度が低下し、溶存オゾン濃度も高くなる。

また過酸化水素添加量が 4 mg/l 以上で Case 5 に

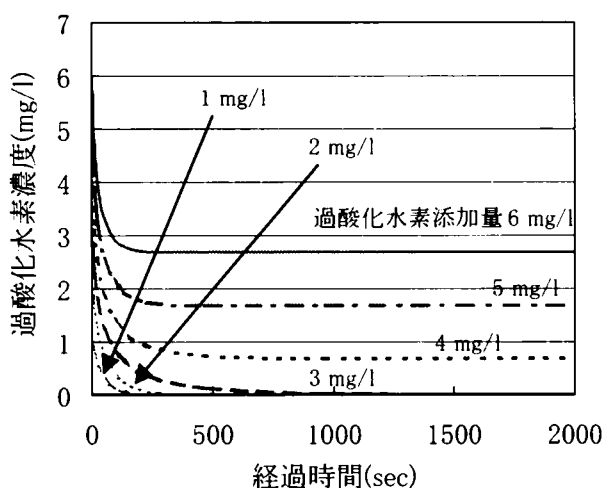


Fig. 3-4-46 過酸化水素濃度の経時変化—Case 6—

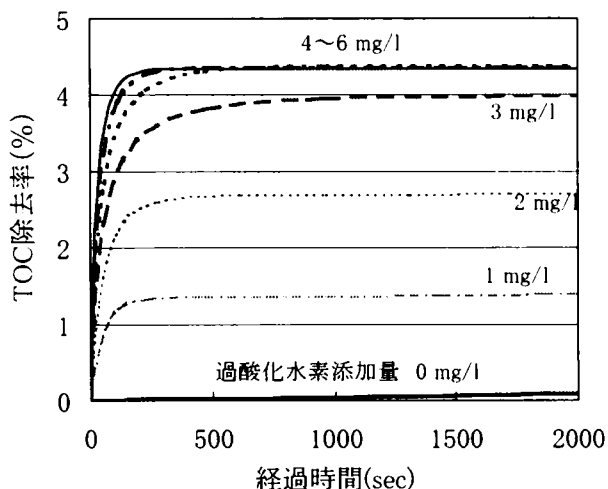


Fig. 3-4-48 TOC 除去率の経時変化—Case 6—

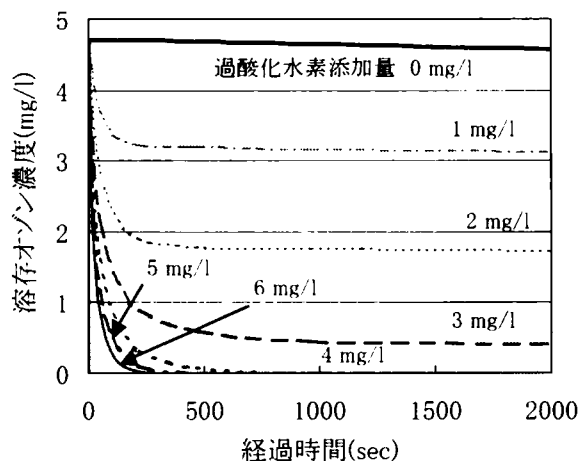


Fig. 3-4-45 溶存オゾン濃度の経時変化—Case 6—

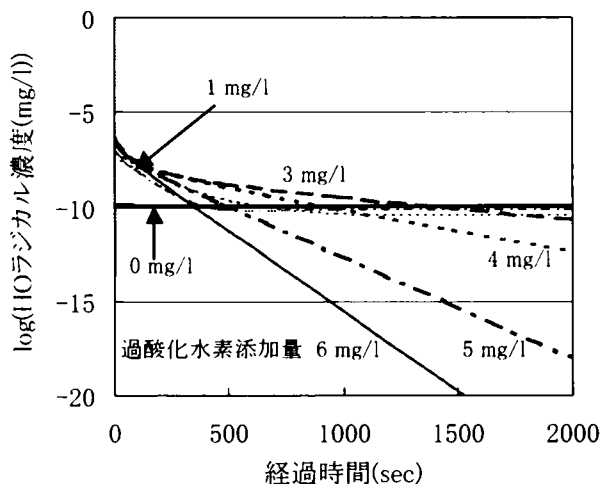


Fig. 3-4-47 HO ラジカルの経時変化—Case 6—

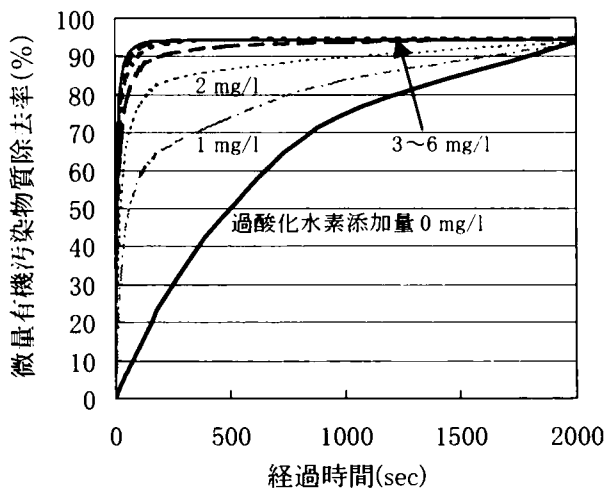


Fig. 3-4-49 微量有機汚染物質除去率の経時変化—Case 6—

比べて高いHO ラジカル濃度となったのは、Case 6 では過酸化水素濃度が低くなったためにこれと反応して消費されるHO ラジカル量が減少したためと考えられる。さらに過酸化水素添加量が3 mg/l 以下の条件でCase 5 に比べてHO ラジカル濃度が低くなったのは、過酸化水素消費量の増大によりHO ラジカルの発生に寄与できる過酸化水素量が減少し、HO ラジカルの発生量が低下したためと推測される。

Fig. 3-4-48 のTOC 除去率は酢酸濃度が高いために低い値となっているが、経時変化についてはCase 5 (Fig. 3-4-43) とほぼ同様の傾向が得られている。ただし、過酸化水素添加量3 mg/l の場合のTOC 除去率が低くなっており、Case 6 の解析条件では過酸化水素添加量が3 mg/l では不足していたものと考えられる。

Fig.3-4-49 の微量有機汚染物質除去率に関しては、Case 5 の場合と比べて除去に時間が必要となる結果となった。これは、酢酸濃度が高いために発生したHO ラジカルが酢酸の分解に速やかに消費されてCase 5 の場合よりも低い濃度になるためであると考えられる。

以上より、 K_{La} が5.4 (1/sec) の場合、過酸化水素を添加した際は処理開始直後にHO ラジカル濃度が急激に高くなり、処理効果が高まると考えられた。さらに、酢酸濃度が高くなった場合にはTOC 除去率、微量有機汚染物質の除去率が低下すると同時に過酸化水素消費量が大きくなり、処理に必要な時間も長くなると予想された。

2) K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合

Case 7 の溶存オゾン濃度の経時変化を Fig. 3-4-50 に示す。 K_{La} が低い場合溶存オゾン濃度が上昇するのに時間が必要となり、オゾン単独処理（過酸化水素添加量が0 mg/l の場合）では経過時間2000 秒でも平衡状態には達していない。これに対して過酸化水素を添加した場合は、溶存オゾン濃度は過酸化水素添加量の増加とともに低くなる傾向となった。また、Fig. 3-4-40 (Case 5) と比較すると、溶存オゾン濃度は初期的にはCase 5 の方が高いが、経過時間1000 秒以降では、過酸化水素添加量が2 mg/l 以下の場合Case 5 の方が大きく、3 mg/l 以上ではCase 7 の方が高い値を示した。

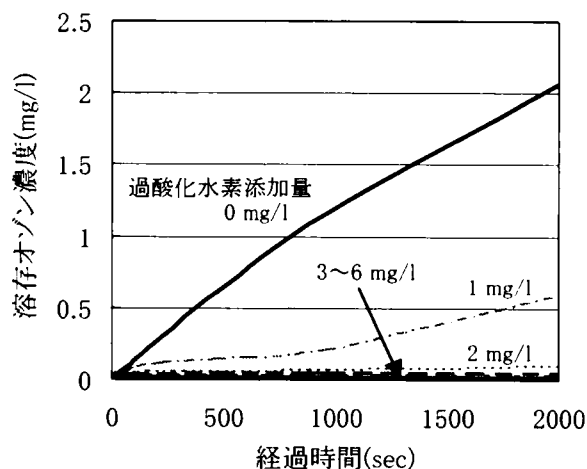


Fig. 3-4-50 溶存オゾン濃度の経時変化—Case 7—

過酸化水素濃度の経時変化を Fig. 3-4-51 に示

す。いずれの過酸化水素添加量の場合でも徐々に過酸化水素濃度が低下しているが、過酸化水素添加量ごとに Fig. 3-4-41 (Case 5) と比べると、いずれも高い濃度となっていることが認められた。これは、Case 7 では K_{La} が低いために溶存オゾンが高濃度にならず、過酸化水素の消費量が少ないためと考えられる。

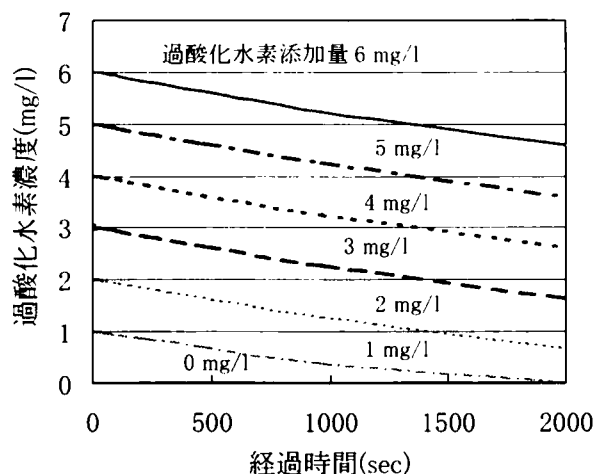


Fig. 3-4-51 過酸化水素濃度の経時変化—Case 7—

Case 7 の場合の HO ラジカル濃度の経時変化を Fig. 3-4-52 に示す。HO ラジカル濃度は溶存オゾン濃度とは異なり、オゾン単独処理では低く、過酸化水素を添加した場合は高くなっていることが認められた。なお、オゾン単独処理の場合は溶存オゾン濃度の上昇とともに HO ラジカル濃度は上昇するのに対し、過酸化水素を添加した場合は初期に HO ラジカル濃度が増大した後、経時的に低下している傾向となっていた。

ただし、過酸化水素を添加した場合は過酸化水素添加量による HO ラジカル濃度の差は小さく、過酸化水素添加量が 1 mg/l の場合のみが若干低い濃度となっており、また経過時間 1000 秒を越えた付近から濃度低下が大きい結果となった。

Fig. 3-4-53 に TOC 濃度の経時変化を示す。オゾン単独処理の場合はほとんど TOC 除去効果はなく、過酸化水素添加量が 1 mg/l の場合も過酸化水素を添加した中では TOC 除去率が低い。これに対し、過酸化水素添加量が 2 mg/l 以上ではほぼ同程度の TOC 除去率を示し、経過時間 1000 秒以降で過酸化水素添加量による差が発生していた。したがって、Case 7 でも処理開始直後は過酸化水素添加量による TOC 除去率

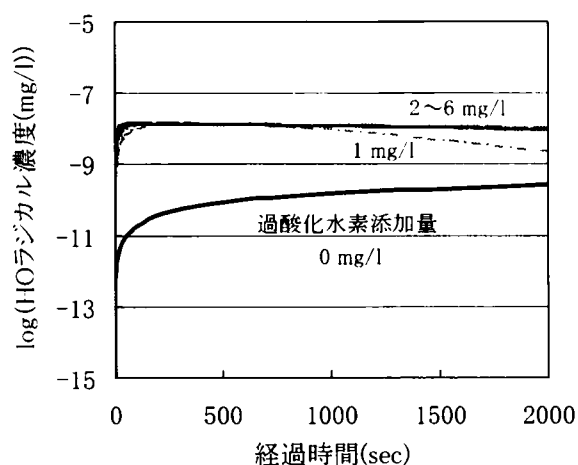


Fig. 3-4-52 HO ラジカルの経時変化—Case 7—

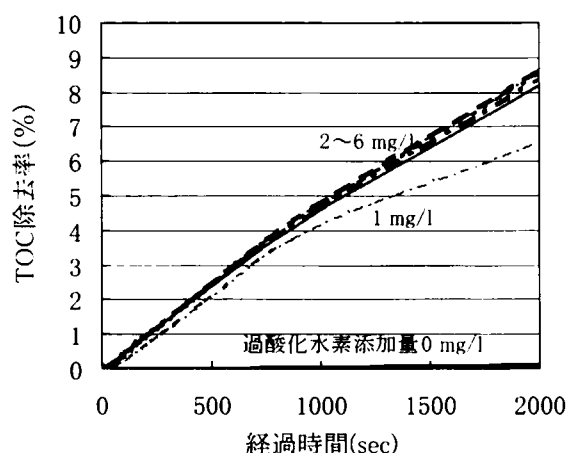


Fig. 3-4-53 TOC 除去率の経時変化—Case 7—

の差は小さく、経過時間 1000 秒以降の処理効果の違いによって過酸化水素添加量に最適値が存在することになると推測される。

Fig. 3-4-54 に微量有機汚染物質除去率の経時変化を示す。オゾン単独処理の場合と過酸化水素を添加した場合に大きな相違があり、経過時間 300 秒まではオゾン／過酸化水素処理法の方が微量有機汚染物質除去速度は大きい、その後はオゾン単独処理の方が大きくなる結果となった。これは、オゾン単独処理の場合

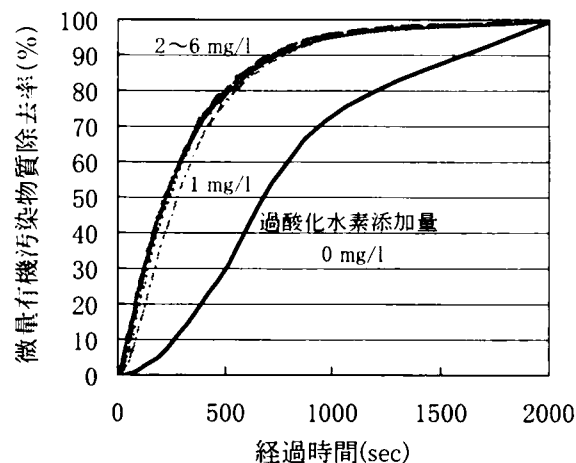


Fig. 3-4-54 微量有機汚染物質除去率の経時変化—Case 7—

は処理開始直後には溶存オゾン濃度が低いために微量有機汚染物質除去速度が遅いが、経過時間とともに溶存オゾン濃度が高くなるために微量有機汚染物質除去速度が大きくなった結果と考えられる。また過酸化水素を添加した場合、過酸化水素添加量 1 mg/l では微量有機汚染物質の除去率は他よりも若干低い傾向が認められた。これは、過酸化水素添加量が 2 mg/l 以上の場合に比べて HO ラジカル濃度が低いためと考えられる。

Case 8 の解析結果を Fig. 3-4-55～59 に示す。溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度は Case 7 とほぼ同様になっており、また HO ラジカル濃度は Case 7 に比べて低い濃度になることが認められた。さらに、TOC 除去率は酢酸濃度が高いために除去率の値は低くなっているが、傾向は Case 7 の場合とほぼ同様になっており、また微量有機汚染物質の除去率の値は Case 7 (Fig. 3-4-54) に比べて低い、Fig. 3-4-54 における経過時間 500 秒までの傾向と類似した結果となった。

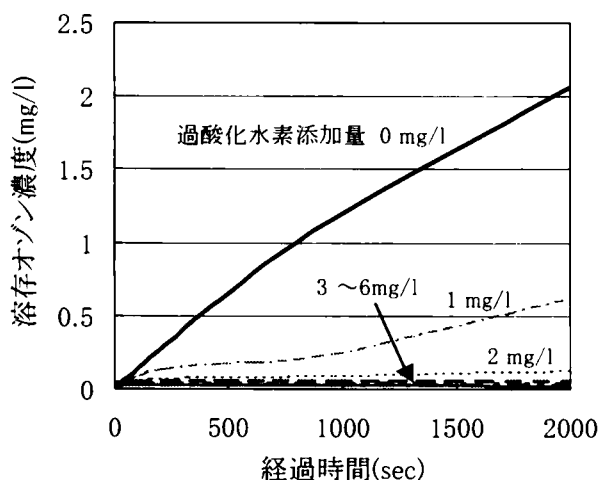


Fig. 3-4-55 溶存オゾン濃度の経時変化—Case 8—

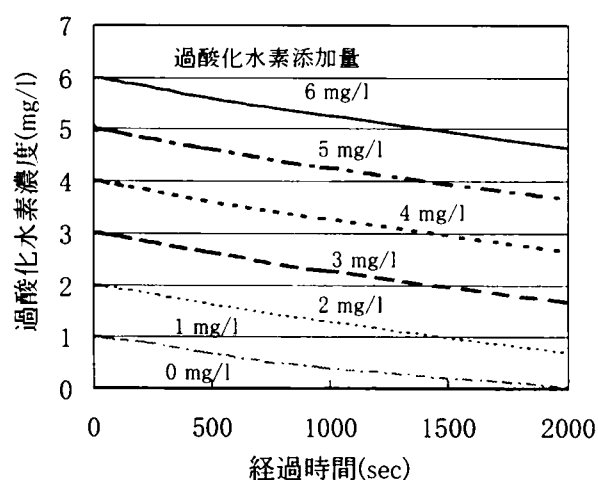


Fig. 3-4-56 過酸化水素濃度の経時変化—Case 8—

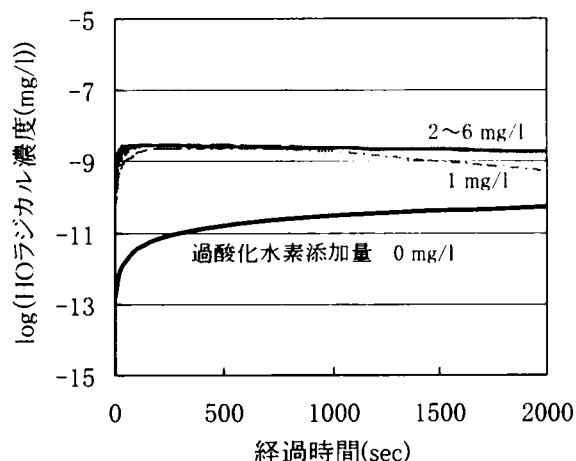


Fig. 3-4-57 HO ラジカルの経時変化—Case 8—

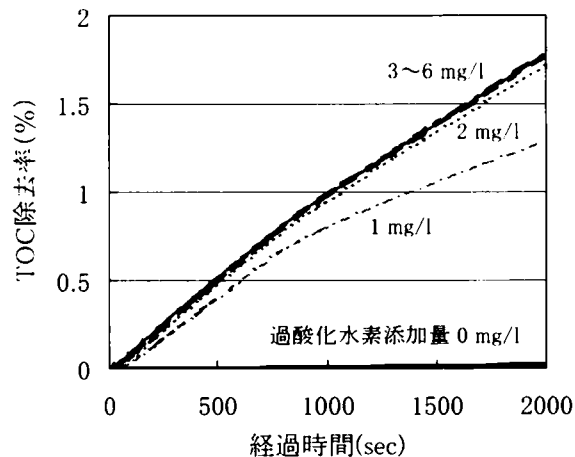


Fig. 3-4-58 TOC 除去率の経時変化—Case 8—

以上より、 K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合、 K_{La} が 5.4 (1/sec) の場合に比べてオゾンの溶解速度が遅いため、2000 秒の経過時間でも反応は継続していることが認められた。ただし、 K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合はオゾン吸収効率が 40%程度であることを考慮すると、水頭高さを大きくするなど処理装置を変更することで処理効果は向上させることができると予想され、オゾン／過酸化水素処理の効率化には処理装置の設計も重要な因子となると考えられる。

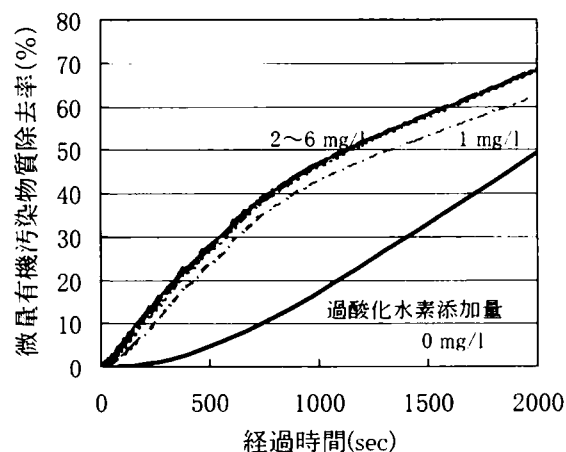


Fig. 3-4-59 微量有機汚染物質除去率の経時変化—Case 8—

4-3-4 微量有機汚染物質分解に対する HO ラジカルの寄与

上述の数値解析結果より、微量有機汚染物質の分解に対するオゾンおよび HO ラジカルの寄与について、以下のように推算した。

Case 5 でオゾン単独処理の経過時間 2000 秒の場合、溶存オゾン濃度が 4.5 (mg/l) (Fig. 3-4-40 参照) であること、HO ラジカル濃度が 5.8×10^{-10} (mg/l) (Fig. 3-4-42 参照) であることから、微量有機汚染物質の反応速度式は Table 3-4-7 を考慮して下記ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial [MP]}{\partial t} &= -k_{42} [HO\cdot] [MP] - k_{43} [O_3] [MP] \\ &= -4 \times 10^9 \cdot (5.8 \times 10^{-10} / 17/1000) \cdot [MP] - 1 \times 10^2 \cdot (4.52/48/1000) \cdot [MP] \end{aligned}$$

$$= -1.36 \times 10^{-4} \cdot [\text{MP}] - 9.42 \times 10^{-3} \cdot [\text{MP}] \quad (3-4-4)$$

ここで、 k_{42} はHOラジカルと微量有機汚染物質の反応速度定数、 k_{43} はオゾンと微量有機汚染物質の反応速度定数である。したがって、右辺第1項はHOラジカルによる微量有機汚染物質の分解速度であり、第2項はオゾンによる微量有機汚染物質の分解速度である。両項の係数を比較することにより、HOラジカルとオゾンの微量有機汚染物質の分解速度に対する寄与を算出することができる。Case 5～8のそれぞれの場合について、(3-4-4)式を用いて算出した結果をTable 3-4-10に示す。なお、それぞれのCaseにおける過酸化水素添加量は、0 mg/l（オゾン単独処理）の場合、およびもっとも微量有機汚染物質除去率が高い添加量で算出した。また、反応速度に対する寄与率は、オゾンの場合は $(k_{43} [\text{O}_3]) / (k_{42} [\text{HO}\cdot] + k_{43} [\text{O}_3])$ の値を、HOラジカルの場合は $(k_{42} [\text{HO}\cdot]) / (k_{42} [\text{HO}\cdot] + k_{43} [\text{O}_3])$ の値を用いた。

Table 3-4-10によると、いずれの解析条件の場合でもオゾンとの反応速度定数 γ が100および14(1/(M・s))、HOラジカルとの反応速度定数が 4×10^9 (1/(M・s))である微量有機汚染物質の分解については、オゾン単独処理ではオゾンの寄与が大きく、オゾン／過酸化水素処理ではHOラジカルの寄与が大きいと考えられた。た

Table 3-4-10 微量有機汚染物質分解に対するHOラジカルとオゾンの寄与

	過酸化水素 添加量 (mg/l)	経過時間 (sec)	溶存オゾン 濃度 (mg/l)	HOラジカル 濃度 (mg/l)	$k_{13} [\text{O}_3]$ (1/sec)	$k_{12} [\text{HO}\cdot]$ (1/sec)	$k_{42} [\text{HO}\cdot] +$ $k_{43} [\text{O}_3]$ (1/sec)	反応速度に対する 寄与率	
								O_3 (%)	$\text{HO}\cdot$ (%)
Case 5	0	10	4.71	6.1×10^{-10}	9.8×10^{-3}	1.4×10^{-1}	1.0×10^{-2}	98.5	1.5
		100	4.70	6.1×10^{-10}	9.8×10^{-3}	1.4×10^{-1}	1.0×10^{-2}	98.5	1.5
		2000	4.52	5.8×10^{-10}	9.4×10^{-3}	1.4×10^{-1}	1.0×10^{-2}	98.6	1.4
	3	10	3.08	8.6×10^{-7}	6.4×10^{-3}	2.0×10^{-1}	2.1×10^{-1}	3.1	96.9
		100	0.76	8.9×10^{-8}	1.6×10^{-3}	2.1×10^{-2}	2.3×10^{-2}	7.0	93.0
		2000	0.00	9.3×10^{-11}	4.9×10^{-6}	2.2×10^{-3}	2.7×10^{-5}	18.4	81.6
Case 6	0	10	4.71	1.2×10^{-10}	9.8×10^{-3}	2.8×10^{-3}	9.8×10^{-3}	99.7	0.3
		100	4.70	1.2×10^{-10}	9.8×10^{-3}	2.8×10^{-3}	9.8×10^{-3}	99.7	0.3
		2000	4.57	1.1×10^{-10}	9.5×10^{-3}	2.7×10^{-3}	9.5×10^{-3}	99.7	0.3
	4	10	3.36	2.0×10^{-7}	7.0×10^{-3}	4.8×10^{-2}	5.5×10^{-2}	12.7	87.3
		100	0.83	2.2×10^{-8}	1.7×10^{-3}	5.2×10^{-3}	6.9×10^{-3}	25.1	74.9
		2000	0.00	4.5×10^{-13}	6.7×10^{-8}	1.1×10^{-7}	1.7×10^{-7}	38.5	61.5
Case 7	0	10	0.02	2.3×10^{-12}	3.6×10^{-5}	5.3×10^{-4}	3.7×10^{-5}	98.5	1.5
		100	0.15	2.0×10^{-11}	3.1×10^{-4}	4.6×10^{-6}	3.2×10^{-4}	98.5	1.5
		2000	2.06	2.7×10^{-10}	4.3×10^{-3}	6.3×10^{-5}	4.4×10^{-3}	98.6	1.4
	3	10	0.01	5.0×10^{-9}	3.0×10^{-5}	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}	2.5	97.5
		100	0.04	1.4×10^{-8}	8.5×10^{-5}	3.4×10^{-3}	3.4×10^{-3}	2.5	97.5
		2000	0.05	1.0×10^{-8}	9.7×10^{-5}	2.4×10^{-3}	2.5×10^{-3}	3.9	96.1
Case 8	0	10	0.02	4.3×10^{-13}	3.6×10^{-5}	1.0×10^{-7}	3.6×10^{-5}	99.7	0.3
		100	0.15	3.8×10^{-12}	3.1×10^{-4}	8.8×10^{-7}	3.1×10^{-4}	99.7	0.3
		2000	2.06	5.1×10^{-11}	4.3×10^{-3}	1.2×10^{-5}	4.3×10^{-3}	99.7	0.3
	3	10	0.01	8.5×10^{-10}	3.1×10^{-5}	2.0×10^{-1}	2.3×10^{-4}	13.4	86.6
		100	0.05	1.5×10^{-9}	1.0×10^{-4}	3.5×10^{-4}	4.6×10^{-4}	22.7	77.3
		2000	0.06	2.3×10^{-9}	1.2×10^{-4}	5.4×10^{-4}	6.6×10^{-4}	18.3	81.7

だし、 $(k_{42}[\text{HO}\cdot] + k_{43}[\text{O}_3])$ の値をオゾン単独処理とオゾン／過酸化水素処理で比較すると、Case 5、6 では経過時間 10 秒まではオゾン／過酸化水素処理の方が大きくなっているが、経過時間 2000 秒ではオゾン単独処理の方が大きくなっていた。これはオゾン／過酸化水素処理の場合、経過時間とともに HO ラジカル、オゾンとも濃度が低下するために、経過時間 2000 秒ではオゾン単独処理に比べて低くなるものと考えられる。また Case 7、8 の場合、オゾン単独処理は溶存オゾン濃度の増加とともに $(k_{42}[\text{HO}\cdot] + k_{43}[\text{O}_3])$ の値も大きくなっているが、オゾン／過酸化水素処理法では同じオーダーの値を維持している結果となった。これは K_{La} が小さいためにオゾンが継続して供給されていることが原因であると考えられる。

なお、いずれの K_{La} の場合でも微量有機汚染物質の除去効果はオゾンと HO ラジカルの両者の濃度に関連していることから、処理効果を大きくするためには処理装置内で溶存オゾン濃度および HO ラジカル濃度を高く維持することが重要であると考えられる。さらに、経時的にオゾン・HO ラジカル濃度が低下することによって微量有機汚染物質の分解速度が大きく低下することから、オゾンと過酸化水素の濃度を最適な範囲に維持することによって、より効率的な処理が可能になると予想される。

また、本章 4-3-2 において微量有機汚染物質除去率がオゾン／過酸化水素処理よりもオゾン単独処理の方が高くなる γ 値 ($=k_{43}$) が、各解析条件 (Case 1~4、それぞれ Case 5~8 に相当) で異なったことについては、以下のように考えられる。微量有機汚染物質の除去率に極小値が出現するかどうかは、 $\int k_{42}[\text{HO}\cdot][\text{MP}]dt$ の積分値と $\int k_{43}[\text{O}_3][\text{MP}]dt$ の積分値の関係によるものと考えることができる。すなわち、 $\int k_{42}[\text{HO}\cdot][\text{MP}]dt \gg \int k_{43}[\text{O}_3][\text{MP}]dt$ であればオゾン単独の寄与は小さいことから、微量有機汚染物質除去率に対する過酸化水素添加量の最適値が出現することになり、また $\int k_{42}[\text{HO}\cdot][\text{MP}]dt \ll \int k_{43}[\text{O}_3][\text{MP}]dt$ であればオゾン単独処理の寄与が大きいため、オゾン単独処理の場合に微量有機汚染物質の除去率が最大になる。 $\int k_{42}[\text{HO}\cdot][\text{MP}]dt$ と $\int k_{43}[\text{O}_3][\text{MP}]dt$ の値が比較的近い場合に両者の影響が認められるようになり、微量有機汚染物質の除去率に極小値が現れるものと考えられる。

ただし Table 3-4-10 に示したように、 $[\text{HO}\cdot]$ と $[\text{O}_3]$ は K_{La} や被処理水質、さらには処理の経過時間によっても異なる値となることから、極小値が出現するような γ の値は処理条件や被処理水質および経過時間に影響を受け、これらによって変化したものと考えられる。

4-3-5 他のラジカル種による微量有機汚染物質分解に関する考察

オゾン／過酸化水素処理では、オゾンや HO ラジカル以外にもヒドロペルオキシラジカル (HO_2 ラジカル)

のような活性酸素に分類されるラジカル類が、反応のみでなく微量有機汚染物質分解にも関与する可能性がある。さらに、反応途中で生成する他のラジカル種が反応に関与する可能性も否定できない。これらが微量有機汚染物質分解に関与する場合、上述のモデル解析結果とは異なった挙動を示すことが考えられる。

オゾン／過酸化水素処理法において、オゾンや HO ラジカル以外に微量有機汚染物質の分解反応に関与する可能性のある化合物は、Fig. 3-3-2を考慮すると、過酸化水素とその解離平衡にある HO_2^- 、 O_2^- ラジカル（スーパーオキサイド）とその解離平衡にある HO_2 ラジカル、 O_3^- ラジカルとその解離平衡にある HO_3 ラジカルが挙げられる。また、本モデルで考慮していない化合物として、反応によって生成する有機ラジカルや無機物が挙げられる。以下、これらが微量有機汚染物質の分解反応に関与した場合の処理特性について考察する。

Fig. 3-4-41にCase 5 (K_{La} が 5.4 (1/sec)) の場合の、Fig. 3-4-51にCase 7 (K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec)) の場合の過酸化水素濃度の経時変化を示したが、過酸化水素濃度は初期添加量が多いほど高い濃度を維持していた。なお、これは過酸化水素と解離平衡にある HO_2^- も同様の傾向を示していた。したがって、過酸化水素もしくは HO_2^- が微量有機汚染物質と反応してこれを分解する場合、過酸化水素添加量の増加にしたがって処理効果も増大すると考えられる。

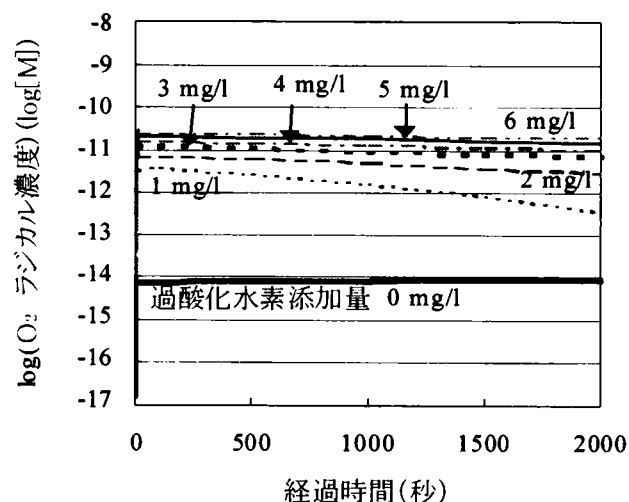


Fig. 3-4-60 O_2^- ラジカル濃度の経時変化—Case 3—

Case 3 (K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec)) の場合の O_2^- ラジカル（スーパーオキサイド）濃度の経時変化をFig. 3-4-60に示す。スーパーオキサイドは、過酸化水素を添加しない場合は濃度が低く、過酸化水素添加量を大きくするにしたがって濃度が高くなる傾向がある。なお、これはCase 1 (K_{La} が 5.4 (1/sec)) の場合も同様の傾向を示していた。したがって、スーパーオキサイドが微量有機汚染物質と反応してこれを分解する場合、過酸化水素が微量有

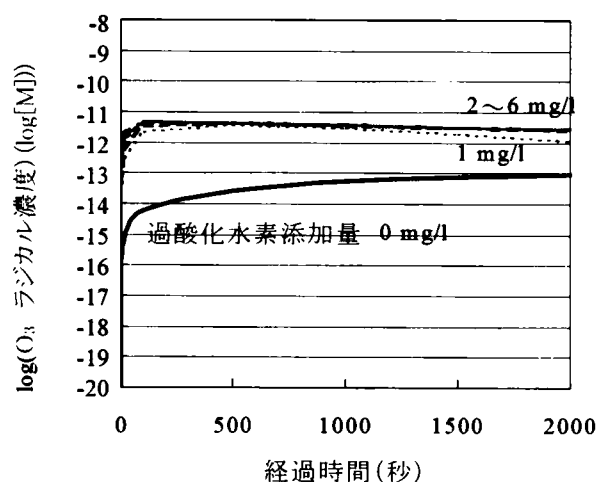


Fig. 3-4-61 O_3^- ラジカル濃度の経時変化—Case 3—

機汚染物質を分解する場合と類似した傾向を示すと考えられる。なお、解離平衡にある HO_2 ラジカルの濃度はスーパーオキシド濃度と同様の傾向を示していたことから、 HO_2 ラジカルも同様と考えられる。

Case 3 (K_{La} が 7.5×10^{-4} (1/sec)) の O_3^- ラジカル濃度の経時変化を Fig. 3-4-61 に示す。 O_3^- ラジカルは、 HO ラジカル濃度とほぼ同様の経時変化を示している結果となった。なお、これは Case 1 (K_{La} が 5.4 (1/sec)) の場合も同様の傾向であった。したがって、 O_3^- ラジカルが微量有機汚染物質と反応してこれを分解する場合、その処理効果は TOC 除去と同様の傾向になると考えられる。なお O_3^- ラジカルと解離平衡にある HO_3 ラジカルも同様の経時変化を示していたことから、これが処理に与える影響も同様であると予想される。

以上より、過酸化水素、 O_2^- ラジカル、 HO_2 ラジカルにより微量有機汚染物質が分解される際は、過酸化水素添加量が大きくなるほどその寄与は大きくなることから、 HO ラジカルによる分解における過酸化水素添加量の最適値が変化する可能性がある。また、 O_3^- ラジカル、 HO_3 ラジカルにより微量有機汚染物質が分解される場合、 HO ラジカルによる分解と同様の傾向となるために処理特性に大きな影響を及ぼさないと予想される。

なお、過酸化水素はその酸化力を考慮すると、単独で微量有機汚染物質の分解に関与している場合は少ないと考えられるが、共存する金属類との反応により HO ラジカルが発生して分解に寄与する可能性も考えられる。また、スーパーオキシドは生体毒性を示す活性酸素の一種とされ、ラジカル的もしくはイオンの反応するが、水溶液中での酸化力は低く²³⁾、微量有機汚染物質の分解除去能力の有無については、現在得られている知見からは推測できない。

一方、他のラジカル種が微量有機汚染物質と反応する場合は、本節のモデルでは検討できない。他のラジカル種としては有機ラジカルや臭素酸化物のラジカルなどが考えられるが、これらが処理に及ぼす影響は発生するラジカルの種類と濃度によって大きく変わると考えられる。したがって、他のラジカル種が微量有機汚染物質の分解に関与している場合には、上述で得られた処理特性とは全く異なった特性を示す場合もあり得ると予想される。

5. 多段処理システムの効果の実験による検討

5-1 はじめに

前節では、オゾン／過酸化水素処理法の処理効果に与える様々な因子の影響について、モデルを用いて数値解析による検討を行った。その結果、総括オゾン移動容量係数が小さい場合に除去率は低くなるが総括オゾン移動容量係数が過大の場合にも逆に除去率が低下すること、オゾン注入率が大きい場合には過酸化水素添加量の最適値は大きくなる傾向があること、 $\Delta O_3 / \Delta TOC$ で評価すると総括オゾン移動容量係数には最適値が存在することが認められた。これらの事項から、オゾン／過酸化水素処理法において高効率な処理を行うためには、被処理水中の溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度を最適な範囲内に保つことが重要になると考えられた。

オゾン、過酸化水素とも反応に消費されるため、一度にオゾンや過酸化水素を全量添加する方法ではこれらの濃度を最適な範囲内に保つことは困難である。これらの濃度を最適な範囲に維持するための処理システムとしては、被処理水を循環させてオゾンと過酸化水素を常時添加する処理を行う方法、および循環させずにオゾンと過酸化水素を多段で分割添加する方法が候補として挙げられる。ただし、処理水を循環させて処理を行う場合は循環ポンプなどによる循環のためのエネルギーが必要になることから、多段で分割注入する方が有利になると考えられる。

以上より、オゾン／過酸化水素処理法の高効率な処理システムとして多段処理システムが有望であると推測される。そこで本節では、オゾンおよび過酸化水素を多段で連続的に添加する処理システムについて、実験的にその処理効果を検討した。なおオゾンの散気方法としては、散気管、エジェクター、Uチューブなど様々な方式が候補として考えられるが、本研究では散気管を用いることとした。これは、散気管であれば自然流下で多段処理が可能になること、および総括オゾン移動容量係数が過大にならないことを考慮したものである。

5-2 実験方法

5-2-1 実験装置および条件

実験は、Fig. 3-5-1 に示す装置において行った。すなわち、4 段直列にオゾン接触槽を配置し、オゾンを溶解させた後過酸化水素を添加することを繰り返すことにより、多段処理を行うこととした。これにより、反応槽内においてオゾンが消費されて反応が進行しなくなった場合でも、次の反応槽において再びオゾンが供給される操作が繰り返されるため、常に HO ラジカルが発生に必要な溶存オゾン濃度が確保できると考えられる。ま

た、過酸化水素についても分割して添加することにより、過酸化水素が過剰となってHO ラジカルに対するスカベンジャーとして作用することを防止でき、効率的な処理が可能になる。なお、多段反応槽の最終槽出口において過酸化水素を添加しているのは、最後の反応槽出口で溶存オゾン濃度が確保できていることからこれを利用した反応を起こさせること、および処理水中の溶存オゾンを速やかに分解することを意図したものである。

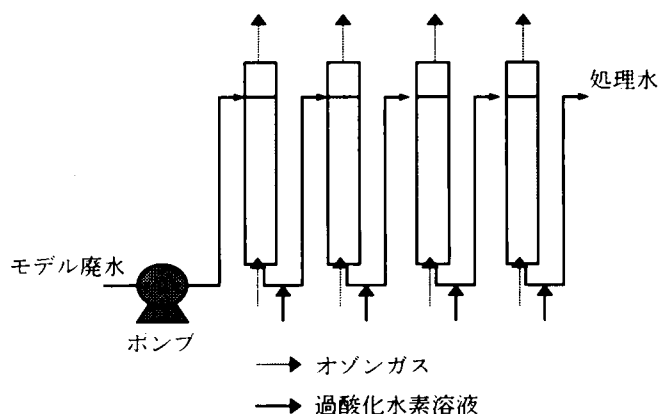


Fig. 3-5-1 多段処理実験装置概略図

オゾン接触槽は20 mm φのガラス製の円筒とし、有効水深900 mm のものを用いた。オゾンガスは散気管を介してオゾン接触槽に注入するシステムとし、散気管より発生する気泡径は約1 mm であった。オゾンはPSA酸素発生器（小島製作所製、MOX-4）により発生させた酸素ガスをオゾン発生器（小島製作所製）にてオゾン化し、実験装置に供給した。また、過酸化水素は市販薬（和光純薬製、30%溶液）を希釈してチューブポンプにて各オゾン接触槽出口に供給した。

モデル廃水流量は28 ml/min で一定としたことから、オゾン接触槽1槽あたりの滞留時間は約10分である。モデル廃水は水道水に酢酸を20 mg/l となるように添加して調製した。モデル廃水のpH は6.9、TOC は8 mg/l であった。

なお、実験は装置の都合上実験を2回に分割して行い、実験①として1～3段処理テスト、および実験②として3～4段処理テストをそれぞれ別個の条件下にて行った。各実験においてオゾン注入率・過酸化水素添加量とも全量で同一となるように段数に応じて等量を分割注入した。実験①ではオゾンガス濃度を40 g/Nm³とし、オゾン注入率は35 mg-O₃/l とした。また実験②ではオゾンガス濃度を25 g/Nm³とし、オゾン注入率は30 mg-O₃/l とした。過酸化水素添加量は0～5 mg/l の範囲内とし、過酸化水素添加量ごとのTOC除去量を検討した。

5-2-2 分析項目および方法

オゾンガス濃度の測定は、紫外線吸光方式オゾンガス濃度計（荏原実業製）を用いた。また、過酸化水素濃度についてはDMP法（ネオクプロインの還元による吸光度測定）^{4,5)}を用いた。酢酸はTOC（島津製作所製、

TOC-5000) を分析することにより評価した。

5-3 実験結果および考察

実験①の結果をFig. 3-5-2に、実験②の結果をFig. 3-5-3に示す。Fig. 3-5-2より、処理段数が増加するとともに、同じオゾン注入率・過酸化水素添加量でTOC除去率が增大することが認められた。またFig. 3-5-3からも同様に、段数が増加するとともに同じオゾン注入率・過酸化水素添加量でTOC除去率が增大することが認められた。なお、実験①の3段処理の結果と実験②の3段処理の結果を比較すると、同じ段数でも大きくTOC除去率が異なった結果となっている。これはオゾン注入率が①よりも②の方が低いこと、およびHOラジカルのスキャベンジャーである炭酸イオン濃度が実験②の方が高かった（実験①で処理後のIC(Inorganic Carbon; 無機炭素) 3.5 mg/l、実験②で処理後のIC 5.5 mg/l) ことが原因であると考えられる。

なお本節における実験では、4段処理以外は過酸化水素添加量の最適値を検出することができなかった。これは、第2節の実験条件に比べて酢酸濃度が高かったこと、およびオゾン注入率を高くしたために過酸化水素添加量の最適値が今回の実験条件よりも高い範囲にあったことが原因と考えられる。実際、処理水中の過酸化水素濃度は、実験②の4段処理における過酸化水素添加量 2.6 mg/l の条件の場合以外はいずれも 0.1 mg/l 以下であり、過酸化水素が不足した条件における処理であったと推測される。なお、4段処理ではラジカル反応が促進されて処理効果が高くなり、同時に処理中に生成する過酸化水素量も大きくなって結果的に過酸化水素添加量の最適値が小さくなり、最適値が検出されたものと推測される。

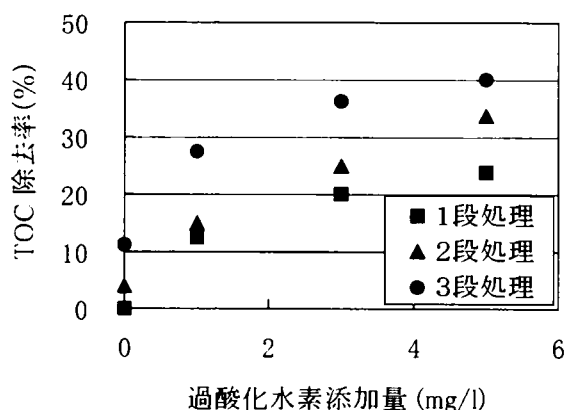


Fig. 3-5-2 多段処理装置における過酸化水素添加量とTOC除去率の関係（実験①）

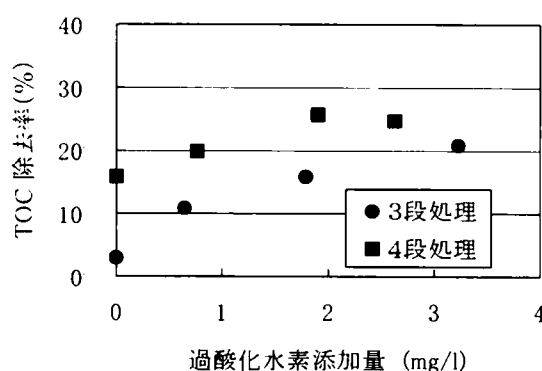


Fig. 3-5-3 多段処理装置における過酸化水素添加量とTOC除去率の関係（実験②）

以上より、オゾンおよび過酸化水素を多段で連続的に添加する処理を行うことによって、同じオゾン注入率・過酸化水素添加量でも TOC 除去率が高くなり、効率的な処理が可能となることが明らかとなった。

6. 結語

本章では、促進酸化処理法のうち比較的広い適用対象を有すると考えられるオゾン／過酸化水素処理法に関し、基礎特性を抽出し、操作条件による処理効率の変動に関して理解を深めて高効率な処理システムを構築することを目的とし、実験および数値解析により検討を行った。

はじめにオゾン／過酸化水素処理法における TOC 除去に関する各操作因子の影響を実験的に検討し、さらに数値解析モデルを提案して実験結果からモデルの検証を行った。結果を要約すると、以下の通りである。

- 1) 過酸化水素添加量には最適値が存在した。
- 2) 過酸化水素添加量 2.5 mg/l の条件下では、オゾンガス濃度が大きくなるほど TOC 除去率も大きくなったが、モデル解析によるとオゾンガス濃度が 60 g/Nm^3 以上になると過酸化水素が不足して TOC 除去率の上昇は小さくなると考えられた。
- 3) 微細気泡を発生させるポンプを用いる場合（総括オゾン移動容量係数 5.4 (1/sec) ）は TOC 除去率が約 18% であったのに対し、散気管を用いたシステムの場合（総括オゾン移動容量係数 $7.5 \times 10^{-4} \text{ (1/sec)}$ ）は TOC 除去率が約 8% で低くなり、また過酸化水素添加量の最適値が小さくなった。
- 4) 過酸化水素添加量 1.2 mg/l では、散気管を用いたシステムでオゾンガス量を大きくしても TOC 除去率に限界があった。
- 5) 構築したモデルは実験結果とよく一致した。

このように、本研究ではオゾンの気相から液相への溶解速度を考慮した数値解析モデルを構築し、これが現実的な処理システムである連続処理に適用可能であり、気泡径の大きさが処理に与える影響を含めて処理効果を再現できることを確認した。

次に、本研究で構築したモデルを解析することにより様々な因子の処理に与える影響を推測し、TOC 除去を目的とした際の処理特性について考察した。結果を要約すると、以下の通りである。

- 1) 過酸化水素添加量が 2 mg/l 以上の場合にはオゾンガス濃度が高いほど TOC 除去率は高くなる傾向があるが、過酸化水素添加量が 2 mg/l 以下の場合には各オゾン濃度において差は認められなかった。
- 2) オゾンガス濃度の増大にともなって過酸化水素の消費量が増大し、過酸化水素添加量の最適値も増加する

傾向が認められた。

- 3) 処理水中の過酸化水素濃度は過酸化水素添加量に対して傾きがほぼ1の直線となり、過酸化水素添加量と処理水中の過酸化水素濃度の関係から過酸化水素添加量の最適値を推測することが可能と考えられた。
- 4) 総括オゾン移動容量係数が小さい場合 (7.5×10^{-4} (1/sec)) はTOC除去率が低い、総括オゾン移動容量係数が過大の場合 (5.4 (1/sec)) にも逆にTOC除去率が低下すると考えられた。
- 5) 総括オゾン移動容量係数が 5.4 (1/sec) の場合、反応は初期的に起こっており、その後反応管内で定常状態が継続しているものと考えられた。
- 6) 総括オゾン移動容量係数が 5.4 (1/sec) の場合、反応時間の短縮もしくは反応槽の小型化が可能と推測された。
- 7) $\Delta O_3 / \Delta TOC$ およびTOC除去量で評価した場合、総括オゾン移動容量係数には最適値が存在し、その値は本研究の実験装置では 7.5×10^{-3} (1/sec) と予測された。
- 8) オゾンと過酸化水素の両者が過不足なく消費される条件が、過酸化水素添加量の最適値になると予想された。
- 9) 総括オゾン移動容量係数が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合は過酸化水素を先に添加した方がTOC除去率は高くなり、5.4 (1/sec) の場合は酸化剤の添加順序は処理効果に影響を与えないと考えられた。
- 10) 酢酸濃度が高くなるにつれてTOC除去率は低下する傾向にあるが、TOC除去量は酢酸濃度の増加とともに増大すると考えられた。ただし、TOC除去量は酢酸濃度に比例的に増大するのではなく、その傾きは徐々に小さくなることが認められた。
- 11) 被処理水のpHは処理に大きな影響を与え、中性付近が最も処理効果が優れており、また酸性から中性付近ではpHが高くなるとともに過酸化水素添加量の最適値が小さくなると考えられた。
- 12) 初期にオゾンを十分に溶解させた後過酸化水素を添加する場合は、TOC除去率は経過時間500～600秒でほぼ平衡に達しており、反応を完了させるにはこの程度の時間があれば充分であると推測された。

このように、第3節で構築したモデルを様々な条件下で解くことにより、オゾン／過酸化水素処理法における各種因子が処理に与える特性を抽出し、また高効率な装置を構築するための知見を得ることができた。

さらに、構築したモデルに微量有機汚染物質の項を加え、これを解くことにより微量有機汚染物質分解に対する操作因子の影響を推測し、処理特性について考察した。結果をまとめると、以下のようになる。

- 1) 微量有機汚染物質のオゾンとの反応速度定数の大きさによって過酸化水素添加量の処理に与える影響は変化し、反応速度定数の値によってはオゾン単独処理の方が有利な場合と、オゾン／過酸化水素処理の方が有利な場合があると考えられた。ただし、反応速度定数の影響は、処理条件によって変化すると考えられた。
- 2) 微量有機汚染物質のオゾンとの反応速度定数によっては、過酸化水素を **1 mg/l** 程度添加した場合にはオゾン単独処理よりも微量有機汚染物質の除去効果が低くなる場合があり、除去率が極小となる過酸化水素添加量が存在すると予想された。
- 3) 被処理水中の酢酸濃度が高くなると、微量有機汚染物質の除去率が低下する傾向が認められた。
- 4) 被処理水中の酢酸濃度が **100 mg/l** の場合、TOC 除去率に対する過酸化水素添加量の最適値は明確に検出されにくくなると考えられた。
- 5) 微量有機汚染物質の除去において、酢酸濃度が **100 mg/l** の場合は **10 mg/l** の際に比べて反応時間が長く必要になると予測された。
- 6) TOC 除去率は、初期的には過酸化水素添加量が大きいくほど高くなるが、経時的な **HO** ラジカル濃度の変化の相違により処理効果に差が発生し、その結果過酸化水素添加量に最適値が存在することになると考えられた。
- 7) 総括オゾン移動容量係数が 7.5×10^{-4} (1/sec) の場合、オゾン吸収効率が **40%**であることを考慮すると処理装置を変更することで、処理効果を向上させることが可能と推測された。
- 8) 微量有機汚染物質のオゾンとの反応速度定数が **100(1/(M・s))**で比較的大きい場合でも、オゾン／過酸化水素処理における微量有機汚染物質の分解は **HO** ラジカルの寄与が大きいと推測された。
- 9) 過酸化水素、 O_2^- ラジカル、 HO_2 ラジカルにより微量有機汚染物質が分解される場合、過酸化水素添加量の最適値が変動する可能性があると考えられた。
- 10) O_3^- ラジカル、 HO_3 ラジカルにより微量有機汚染物質が分解される場合は、**HO** ラジカルによる分解と同様の傾向となるため、処理特性に大きな影響を及ぼさないと予想された。

このように微量有機汚染物質を考慮した数値解析モデルにより、オゾン／過酸化水素処理法における微量有機汚染物質の除去状況や、オゾンと **HO** ラジカルの役割について推測することができた。なお、このような手法は本来実験的検討を補完するべきものではあるが、オゾン／過酸化水素処理法のように処理系内で非常に複雑な反応が起こり、また原理面で十分な解明が行われていない場合には有用な手法であると考えられ

る。すなわち、このような検討を行って反応の状況をあらかじめ推測しておくことによって、実験などの現実の現象を理解し、また実用化のための知見を深めることが可能になると考えられる。

最後に、高効率であると予想された多段処理システムに関し、実験的にこの処理効果を検討した。その結果、処理段数を増加させるほど同じオゾン注入率・過酸化水素添加量でも高い TOC 除去率が得られ、オゾンおよび過酸化水素を多段で連続的に添加する処理を行うことによって、効率的な処理が可能となることが明らかとなった。

以上、本章においてはオゾン／過酸化水素処理法の処理特性を抽出し、数値解析によって操作条件による処理効率の変動に関して理解を深め、得られた知見から多段処理という高効率な処理システムを構築することができた。さらに、今後重要と考えられる研究課題としては、多段処理における段数やオゾン注入比、過酸化水素添加比など、さらなる最適処理条件の検討が挙げられる。

第3章 参考文献

- 1) 例えば Colborn, T., Dumanoski, D., Myers, J. P. 著、長尾訳(1997)奪われし未来、翔泳社
- 2) 宗宮功編著 (1993) 新版オゾン利用の新技術、pp.51-89、三秀書房
- 3) 例えば Echigo, S., Yamada, H., Matsui, S., Kawanishi, S., Shishida, K. (1996) Comparison among O_3/VUV , O_3/H_2O_2 , VUV and O_3 Processes for the Decomposition of Organophosphoric Acid Triesters, *Wat. Sci. Tech.*, **34**(9), pp.81-88
- 4) Baga, A. N., Jhonson, G. B., Nazhat, N. B., Saadalla Nazhat, R. A. (1988) A Simple Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide at Low Concentrations in Aqueous Solution, *Analytica Chimica Acta*, **204**, pp.349-353
- 5) 小坂浩司、山田春美、松井三郎、越後信哉、宍田健一(1998) 銅とネオクプロインを用いた過酸化水素の定量法に対する評価、第 32 回日本水環境学会年会講演集、p.124
- 6) Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. (1987) The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. & Eng.*, **9**(4), pp.335-352
- 7) Kawaai, Y., Hirotsuji, J., Ikeda, A., Nakayama, S. (1996) New Approach for Optimization of Ozone-Hydrogen Peroxide Combination System, *Proceedings of 12th World Ozone Congress of the International Ozone Association*, **1**,

pp.279-290

- 8) Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. (1988) Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O⁻) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(2), pp.513-886
- 9) Yao, D.C.C., Haag, W.R., Mill, T. (1992) Kinetic Features of Advanced Oxidation Processes for Treating Aqueous Chemical Mixtures, *Proceedings of the 2nd International Symposium Chemical Oxidation*, pp.112-139
- 10) 香西重忠、松本久男(1997) 水中のジケトン類のオゾンと紫外線による分解について、*水環境学会誌*, **20**(8), pp.539-547
- 11) Shestved, K., Corfitzen, H., Holcman, J., and Hart, E. J. (1992) Decomposition of Ozone in Aqueous Acetic Acid Solutions (pH 0-4), *J. Phys. Chem.*, **96**, pp.1005-1009
- 12) 宗宮功編著(1989)オゾン利用水処理技術、p.74、公害対策技術同友会
- 13) 小坂浩司(1999)オゾン／過酸化水素処理による微量汚染物質とフミン酸の分解無機化特性に関する研究、京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士論文
- 14) 2)の pp.197-221
- 15) 平岡正勝、田中幹也(1971)移動現象論、朝倉書店
- 16) 2)の pp.16-17
- 17) 小浦克之、宗宮功(1997)オゾンー紫外線併用法によるフミン酸分解の反応モデル化に関する研究、第6回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.131-134
- 18) 戸川隼人(1992)科学技術ハンドブック、p.512、サイエンス社
- 19) <http://library.wolfram.com/howtos/diffeq/>
- 20) 2)の p.11
- 21) Paillard, H., Brunt, R., Dore, M. (1988) Conditions Optimales D'application Du Systeme Oxydant Ozone-Peroxyde D'hydrogene, *Water Research*, **22**(1), pp.91-103
- 22) 宮田秀明(1999)ダイオキシン、岩波新書、岩波書店
- 23) 日本化学会編(1990)活性酸素種の化学、季刊化学総説 No.7、pp.9-15、学会出版センター
- 24) 廃棄物研究財団編(1999)平成 10 年度 最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究 報告書

- 25) 中西英夫、穴田健一、春木裕人、村山穰治(2000)オゾン／過酸化水素処理法によるダイオキシン類分解除去、第21回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.310-312

第4章 下水二次処理水への適用に関する検討

1. 概論

第2章第2節で述べたように、今後下水二次処理水を再利用する動きが広がるものと予想され、また下水処理方式を環境微量汚染物質除去に対応できるように高度化することが望まれている。本研究でとりあげたオゾン／過酸化水素処理法は複合的な処理効果を有し、下水二次処理水の高度処理技術として適用した場合の処理効果としては、脱色、脱臭、有機物の低減、生物難分解性物質の易分解化、環境微量汚染物質の分解除去などが挙げられ、下水二次処理水の再利用や環境微量汚染物質の除去に対応できる技術として期待されるもののひとつである。しかし、実際に下水二次処理水を対象に検討した例は少なく、その処理性能や処理特性についてはほとんど明らかにされていないのが現状である。しかも、その処理効率は第3章で明らかになったように、装置形状や処理条件、被処理水質など、様々な要因によって大きく変化すると考えられる。とくに下水二次処理水を処理する場合、処理効果はオゾン注入率や過酸化水素添加量、もしくは被処理水質によっても処理効果が変化すると予想される。このため、実際の処理条件においてその処理特性を評価することが重要である。

一方、毒性や変異原性に関し、下水処理水を評価した例は報告されているが、これをさらに高度処理した水について評価した例はほとんどない。オゾン／過酸化水素処理法は化学的処理であり、反応副生成物が問題になる可能性があることも考慮すると、生殖障害や変異原性の発現などに代表される環境微量汚染物質の評価が必要である。

さらに、オゾン／過酸化水素処理法は過酸化水素添加量に最適値が存在すると同時に、被処理水組成の影響を受け、分解除去を行うターゲット物質の種類やその濃度、共存物質によって最適な処理条件が変動することが明らかにされている¹⁾。被処理水の性状によってオゾンや過酸化水素の添加量に最適な条件が存在することは、実際の水処理にオゾン／過酸化水素処理法を適用する場合、被処理水の濃度変動に対してオゾン注入率や過酸化水素添加量の制御を行い、常に最適もしくはそれに近い条件下において処理を行わなければ処理効果が大きく低下する可能性があることを示唆している。したがって、被処理水質の変動が処理に与える影響を検討し、その影響が問題となる場合には何らかの制御を行い、影響を最小化する手段が必要になる。

そこで本章では、オゾン／過酸化水素処理法を実際の下水二次処理水に適用した場合の処理特性と実用性を明らかにすることを目的として検討を行った。まず、オゾン／過酸化水素処理法の下水二次処理水の処理

特性を把握するため、実際の流域下水道の処理場に処理能力 $1 \text{ m}^3/\text{hr}$ のパイロットスケールの装置を設置し、実験的に検討してこれを整理した。また環境微量汚染物質の除去能および反応副生成物の影響に関して把握するため、バイオアッセイを用いて処理水の急性毒性、変異原性、内分泌攪乱性を評価し、同時に行った膜処理法と比較検討した。さらに、処理を安定化する制御手法とその効果を評価することを目的として、溶存オゾン濃度による制御を行った場合の処理へ与える影響を検討した。これらの検討結果から、オゾン／過酸化水素処理法の下水二次処理水を処理する場合の適用性について考察した。

2. 実験方法

2-1 下水二次処理水の処理特性

2-1-1 はじめに

オゾン／過酸化水素処理法ではオゾン注入率および過酸化水素添加量が処理に大きな影響を及ぼすことから、これらの処理水質に与える影響を検討した。また、あわせて過酸化水素の COD 測定値に与える影響、処理水中の過酸化水素の経時的な濃度変化についても検討を行った。これは、過酸化水素は酸化剤であるとともに、強い酸化剤の共存下では還元剤として作用すること²⁾、および過酸化水素は人体に対して有毒であり、基準が設けられている場合もある³⁾ ことから、処理水中の過酸化水素の状況を把握する必要があると考えたためである。

2-1-2 実験装置

実験装置は、流域下水道の A 処理場内に設置した。実験装置の概略フローシートを Fig. 4-2-1 に、各装置の仕様および実験条件を Table 4-2-1 に示す。オゾン／過酸化水素処理装置は SS が混入することによりオゾンが無為に消費されることを避けるため、前処理として凝集砂ろ過を行った。すなわち、実験は下水二次処理水（最終沈殿池流出水、塩素混和前）を水中ポンプで揚水し、凝集剤を加えてスタティックミキサーで攪拌混合した後砂ろ過器にて処理し、この処理水を一旦ろ過水タンクに受けた後、一部をオゾン／過酸化水素処理装置へと導入するシステムとした。

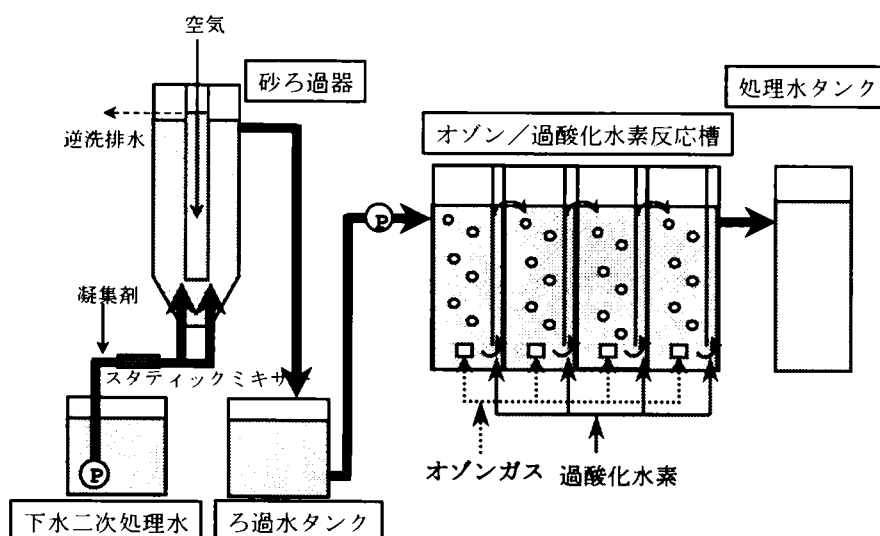


Fig.4-2-1 実験装置概略フロー

砂ろ過器は、ろ過工程を停止することなく連続逆洗が可能な移床式上向流砂ろ過器を用いた。オゾン／過酸化水素処理装置は、第3章第5節で明らかになったように多段処理である方が同じオゾン注入率・過酸化水素添加量でも処理効果が大きくなるために直列4段式とし、各段においてオゾンおよび過酸化水素を添加した。オゾンは PSA (Pressure Swing Adsorption) 酸素発生器により発生させた酸素ガスをオゾン発生器により濃度 20～120 g/Nm³ のオゾンガスとし、流量が一定に

なるようにマスフローコントローラー（メタルシール仕様）を介して各段に注入した。散気管はセラミック製ディフューザー（気孔系 50～60 μm）を用いた。促進酸化反応槽の滞留時間は1槽あたり 10 分、合計 40 分であり、各反応槽の断面積は 0.09 m²、有効水深は装置設置上の制約から 1.7 m である。

過酸化水素は 30%過酸化水素溶液を水道水で希釈して 1.8%溶液としたものを、ダイヤフラムポンプで各反応槽に注入した。被処理水はろ過水タンクよりポンプでオゾン／過酸化水素処理装置内へ導入した。なお反応槽は SUS304 製とし、パッキング類はシリコンゴムを用いた。配管は、ガス部分はすべてテフロン製、液部分はすべて SUS304 とした。

2-1-3 実験条件

砂ろ過器は、ろ過速度 200 m/d、ろ過回収率 90%、および揚砂用空気量 20 NL/min で一定とした。凝集剤としては PAC を用い、1 mg-Al/l の一定条件で注入した。オゾン／過酸化水素処理装置の液流量は 1 m³/h で一定とし、オゾン注入率を 5～100 mg/l、過酸化水素添加量を 0～25 mg/l の範囲内で変化させて処理水質に与える影響を検討した。オゾンガス濃度は、オゾン注入率が 10 mg/l 以下の場合には 20 g/Nm³、10～50 mg/l の場合には 70 g/Nm³、50 mg/l 以上の場合には 120 g/Nm³ で行った。

2-1-4 分析項目および方法

pH、SS、COD_{Mn}、COD_{Cr}、BOD、TDS、硬度、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、TN、TP、総鉄、総

Table 4-2-1 実験装置仕様および実験条件

	砂ろ過器	オゾン／ 過酸化水素 反応槽
形式	移床式上向流	直列4段
仕様	円筒型 ろ過面積 1.0 m ² 砂約 1 mm φ 連続逆洗	反応槽全容積 0.6 m ³ 気液向流接触
実験条件	ろ過回収率 90% 逆洗空気量 20 NL/min 凝集剤(PAC) 添加量 1 mg-Al/l	オゾン注入率 5～100 mg/l 過酸化水素 添加量 0～25 mg/l

Table 4-2-2 分子量分画条件

分析条件	
濃縮方法	ロータリーエバポレータによる 10 倍濃縮 濃縮温度 40～50℃
ゲル	Sephadex G-25
溶離液および流量	イオン交換水 10 ml/min
フラクション コレクター	DNS DFC-100（大日本精機製）
フラクション容量	10ml

マンガン、Al、MBAS (Methylene Blue Active Substance) は JIS K-0102 に準拠して分析を行った。また、TOC は TOC-5000（島津製作所製）により、排ガスのオゾン濃度は、各反応槽ごとに別個に設けた排ガスインを通じて紫外線吸収式オゾンガス濃度計（荏原実業製）によりそれぞれ測定した。過酸化水素濃度は銅イオンの存在下、ネオクプロインを過酸化水素が還元する作用を利用した DMP 法⁴⁾により、硫酸イオン濃度は比濁法⁵⁾により測定した。分子量分画については Table 4-2-2 に示す条件で分析を行った。

2-2 バイオアッセイによる処理水質の評価 ー膜処理法との比較ー

2-2-1 はじめに

処理水中の環境微量汚染物質を総合的に評価する手法のひとつとして、各種のバイオアッセイが提案されている。バイオアッセイによる評価は、現状では環境や人体への影響と直接結びつけられるものではなく、評価結果をもって人体への影響や環境への負荷を議論することは危険である⁶⁾が、毒性や変異原性を相対的に評価するスクリーニング手法としては有効であると考えられる。

そこでオゾン／過酸化水素処理法に関し、反応副生成物や環境微量汚染物質の評価指標として各種バイオアッセイを用いて変異原性や急性毒性に対する影響を検討することを試みた。なお毒性や変異原性に関し、下水処理水の評価した例は報告されているが、これをさらに高度処理した水について評価した例はほとんどない。したがって、オゾン／過酸化水素処理法の位置付けを明らかにするためには、他の処理法も同時に評価し、比較する必要がある。そこで、オゾン／過酸化水素処理法以外の下水高度処理法として、安定的かつ

環境微量汚染物質の低減に有効であると予想される膜処理法についても同時に評価して比較検討した。具体的には、凝集砂ろ過処理、精密膜（microfiltration ; MF 膜）処理、逆浸透膜（Reverse Osmosis ; RO 膜）処理およびオゾン／過酸化水素処理法に関し、流域下水道の下水処理場内にパイロットプラントを設置し、処理水を各種バイオアッセイに供した。なお本研究で評価に用いたバイオアッセイは以下の通りである。急性毒性評価としては、下水試験方法にも採用され一般的で検出感度の高い **Microtox test** を用いた。変異原性の評価としては、広く検討が行われているが、それぞれ検出原理の異なる **Ames test**、**umu test**、**rec-assay** により検討することとした。また、処理水中の内分泌攪乱化学物質の高度処理技術による除去性能の調査として、下水中の主要な女性ホルモン様物質と考えられる 17β -estradiol に選択的な **enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA)**、および女性ホルモン様物質の総量を評価可能な **yeast estrogen screen** 法を用いて検討を行った。

2-2-2 実験装置および実験条件

実験装置のフローシートを Fig. 4-2-2 に示す。砂ろ過器、オゾン／過酸化水素処理装置については、本章 2-1-2 と同様である。また、膜処理の前処理として凝集砂ろ過を行い、MF 膜および RO 膜を直列に接続して用いることとした。これは、SS が膜処理装置に大量に流入して膜の洗浄頻度が高くなることを防止するためである。

各装置の仕様および実験条件を Table 4-2-3 に示す。砂ろ過器の仕様および運転条件は、本章 2-1-2

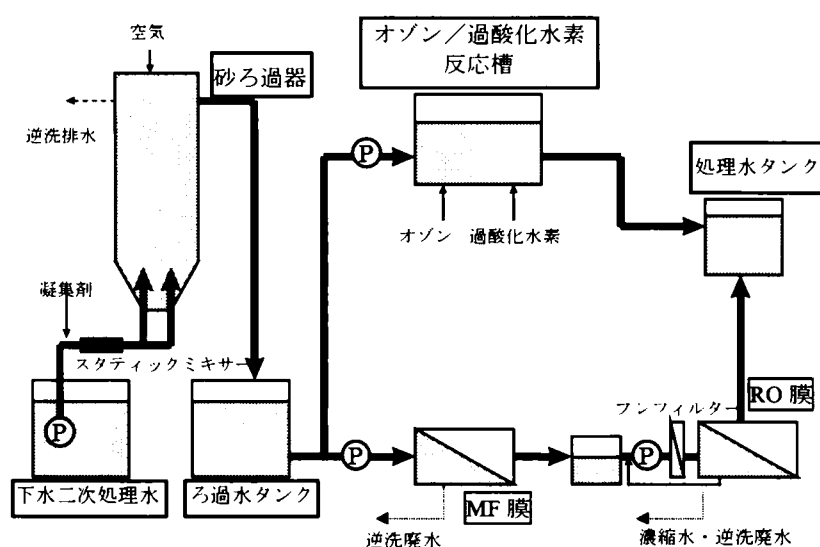


Fig. 4-2-2 実験装置フローシート

Table 4-2-3 各装置の仕様と実験条件

	砂ろ過器	促進酸化	MF 膜	RO 膜
計画水量	200m ³ /d	20m ³ /d	7m ³ /d	4m ³ /d
実験水量	200m ³ /d	20m ³ /d	7.2m ³ /d	3.4m ³ /d
形式	移床式上向流	直列4段	外圧中空糸膜	スパイラル膜
その他仕様	円筒型 ろ過面積 1.0m ² 砂約 1mm φ 連続逆洗	反応槽容積 0.6m ³ 気液向流接触	膜素材：PP 孔径：0.2 μm 膜面積：4m ² 膜本数：4 全量ろ過方式	膜素材：PVA 塩排除率：93% 膜面積：6.7m ² 膜本数：1 クロスフロー ろ過方式
実験条件	ろ過回収率 90% 逆洗空気量 20NL/min 凝集剤 (PAC) 1 mg-Al/l	オゾン注入率 30mg/l 過酸化水素添加量 0.5~2mg/l	FLUX：1.8 m/d 回収率：90% 逆洗間隔 20 分	FLUX：0.5 m/d 回収率：50% 逆洗間隔 30 分

と同様である。MF 膜処理装置については全量ろ過のものをを用い、RO 膜処理装置についてはクロスフロー方式のものをを用いた。

オゾン／過酸化水素処理装置は後述する本章 3-1 の結果から、促進酸化処理の効果が明らかであり、かつ少ないオゾン注入率で処理効果が高いと認められた条件、すなわちオゾン注入率 30 mg/l、過酸化水素添加量 2 mg/l の場合を中心に評価を行った。

評価を行ったバイオアッセイ法とその際のオゾン／過酸化水素処理法の処理条件を Table

4-2-4 に示す。なお、Run 1 では過酸化水素添加量を 0.5 mg/l としたが、これは過酸化水素添加量が少ない際の急性毒性・変異原性の低減効果の検討を意図したものである。

2-2-3 分析項目および方法

以下に本研究において行ったバイオアッセイの概要を述べる。なお、一般水質指標の測定項目は、後述の

Table 4-2-4 各 Run における評価項目とオゾン／過酸化水素処理装置の実験条件

		Run 1	Run 2	Run 3
Microtox test		○	○	
Ames test		○	○	
umu test		○	○	
rec-assay			○	
ELISA			○	○
yeast estrogen screen			○	○
オゾン／ 過酸化水素 処理法 実験条件	オゾン注入率 (mg/l)	30	30	30
	過酸化水素添 加量 (mg/l)	0.5	2	2

Table 4-3-4、4-3-5 に示すとおりであり、分析法は本章 2-1-4 に述べた方法と同様である。

1) Microtox test

Microtox test は Bulich により開発された急性毒性試験方法であり、海洋性発光細菌 *Vibrio fischeri* を用いた方法である。海洋性発光細菌 *Vibrio fischeri* を試料に曝露させると、試料の毒性によって細菌が死滅して発光量が減少するが、この発光量が 50% となる場合の試料の濃縮もしくは希釈率により急性毒性を評価しようとするものである。本法は発光量の変化という数値で応答が得られること、操作が簡便なこと、結果が迅速に得られることが特徴として挙げられ、未知の環境試料の急性毒性の 1 次スクリーニングとして有効な手法である 5.7・10¹。

本研究では下水試験方法に準拠し、下記の手順にしたがって分析を行った。なお、試験操作は 15℃で行うこととし、試験菌株としては海洋性発光細菌 *Vibrio fischeri* の凍結乾燥菌体を試験時に精製水で溶解、再生させて用いることとした。また陽性対象物質としてはフェノールを用いた。

分析手順

①濃縮試料の作成 (Fig. 4-2-3 参照)

②試料の希釈系列の作成

濃縮試料 1 ml に 22%NaCl 0.2 ml を添加し、試料の NaCl 濃度を 2%に調整する。これを希釈水 (2%NaCl 溶液) を用いて順次 2 倍希釈し、4 種類の濃度の希釈系列を作成する。

③発光細菌液の作成

発光細菌液 10 μ l を添加した希釈液 (2%NaCl 溶液) 0.5 ml を希釈系列分作成する。

④初期発光量の測定

③で作成した液を 15 分間培養後、各々の発光量 (I_0) を測定する。

⑤試料の添加

④で初期発光量を測定した液に、②で作成した希釈系列を 0.5 ml 添加する。

⑥発光量の測定

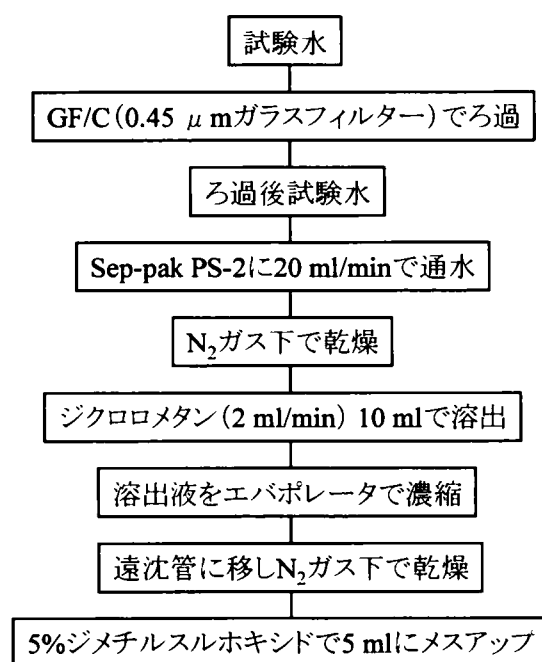


Fig. 4-2-3 Microtox test のサンプル濃縮方法 (試料水 500 ml あたり)

5 分後、15 分後の発光量 (I_t) を測定する。

⑦評価

毒性強度は通常 EC_{50} で表示され、これは毒性物質の阻害により発光細菌の発光量が 50%減少するときの試料濃度である。評価においては、まず発光量の減少分 ($I_0 - I_t$) と残存分 (I_t) との比で表される Γ 係数を算出する。

$$\Gamma = (I_0 \times C - I_t) / I_t \quad (4-2-1)$$

ここで、 C は対照試験（希釈液のみによる試験）による補正係数、 I_0 は初期発光量、 I_t は 5 分後もしくは 15 分後の発光量である。発光の減少率が 50%となる場合が EC_{50} であるため、 $\Gamma = 1$ に相当する希釈率を Γ 係数と希釈系列の各濃度との関係を表すグラフから求め、濃縮試料の濃縮率を考慮して換算することにより EC_{50} が求められる。

2) Ames test

Ames test は変異原性を評価する方法のひとつである。1973 年に Ames らが発表した方法で、サルモネラ菌の一種で病原性のないネズミチフス菌のいくつかの変異株を用いる。ヒスチジン合成能を欠損した変異株はヒスチジンがないと増殖できないが、変異原性物質の作用によりヒスチジン合成が可能になるよう突然変異することで増殖できるようになり、その程度をヒスチジンを含まない培地上での形成コロニー数で判定する方法である^{5.11.12)}。

本研究では下水試験方法に準拠し、下記の手順で分析を行った。なお、試験菌株としては *Salmonella typhimurium* の TA98 株および TA100 株を用いた。陽性対象物質としては、代謝活性化を行った系では 2-aminoanthracene を、代謝活性化を行わなかった系では 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide を用いた。使用した試薬類および培地を Table 4-2-5 に示す。

分析手順

①濃縮試料の作成 (Fig. 4-2-4 参照)

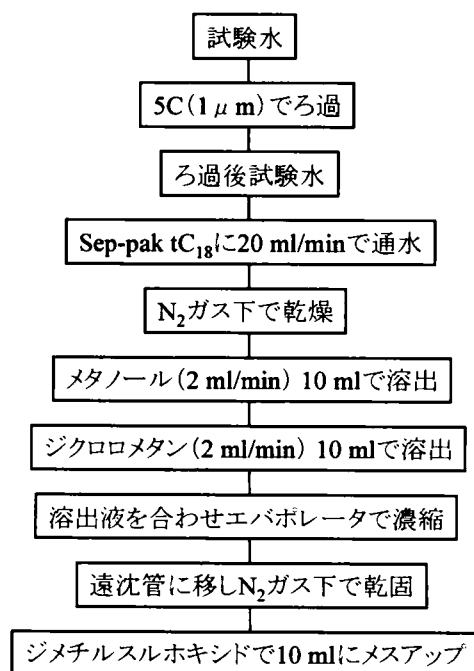


Fig. 4-2-4 Ames test、umu test におけるサンプル濃縮方法（試料水 500 ml あたり）

Table 4-2-5 Ames test に使用した試薬類および培地

DMSO	Dimethyl Sulfoxide (和光純薬製、特級) をろ過滅菌する														
L-ヒスチジン・D-ビオチン溶液	L-ヒスチジン塩酸塩26.2 mg/l、D-ビオチン30.5 mg/lを蒸留水250 mlに溶解し、ろ過滅菌する。														
NaCl・寒天溶液	寒天0.7 g、NaCl 0.6 gを蒸留水100 mlに溶解する。														
0.1Mリン酸緩衝液	500 mlの0.1Mリン酸水素二ナトリウムに、0.1Mリン酸二水素ナトリウムを加え、pH7.4に調整する。														
N.B.培地	NUTRIENT BROTH No.2 (OXOID製) 25 gを蒸留水1Lに溶解する。														
トップアガー	NaCl・寒天溶液200 ml、L-ヒスチジン・D-ビオチン溶液20 mlを混合する。														
最小グルコース寒天平板培地	テスメディア AN培地 (オリエンタル酵母工業製) 培地組成 (1Lあたり) <table> <tr> <td>硫酸マグネシウム・7水和物</td><td>0.2 g</td></tr> <tr> <td>クエン酸・1水和物</td><td>2 g</td></tr> <tr> <td>リン酸二カリウム</td><td>10 g</td></tr> <tr> <td>リン酸一アンモニウム</td><td>1.92g</td></tr> <tr> <td>水酸化ナトリウム</td><td>0.66 g</td></tr> <tr> <td>グルコース</td><td>20 g</td></tr> <tr> <td>寒天 (OXOID製AGAR No.1)</td><td>15 g</td></tr> </table>	硫酸マグネシウム・7水和物	0.2 g	クエン酸・1水和物	2 g	リン酸二カリウム	10 g	リン酸一アンモニウム	1.92g	水酸化ナトリウム	0.66 g	グルコース	20 g	寒天 (OXOID製AGAR No.1)	15 g
硫酸マグネシウム・7水和物	0.2 g														
クエン酸・1水和物	2 g														
リン酸二カリウム	10 g														
リン酸一アンモニウム	1.92g														
水酸化ナトリウム	0.66 g														
グルコース	20 g														
寒天 (OXOID製AGAR No.1)	15 g														
S9mix	S9 1 mlにろ過滅菌したCofactorを9 ml加える														
S9	オリエンタル酵母工業製 Strain Sprague-Dawley rat (CRJ) Age, Sex, Numbers 7weeks, Male, 57rats Body weight 219.8±9.9g(Mean±S.D.)														
Cofactor	Cofactor-I (オリエンタル酵母工業製) 10mlあたりの成分 <table> <tr> <td>MgCl₂・6H₂O</td><td>16.3 mg</td></tr> <tr> <td>KCl</td><td>24.6 mg</td></tr> <tr> <td>G-6-P</td><td>17.0 mg</td></tr> <tr> <td>NADPH</td><td>36.2 mg</td></tr> <tr> <td>NADH</td><td>30.5 mg</td></tr> <tr> <td>Na₂HPO₄</td><td>119.6 mg</td></tr> <tr> <td>NaHPO₄・2H₂O</td><td>24.7 mg</td></tr> </table>	MgCl ₂ ・6H ₂ O	16.3 mg	KCl	24.6 mg	G-6-P	17.0 mg	NADPH	36.2 mg	NADH	30.5 mg	Na ₂ HPO ₄	119.6 mg	NaHPO ₄ ・2H ₂ O	24.7 mg
MgCl ₂ ・6H ₂ O	16.3 mg														
KCl	24.6 mg														
G-6-P	17.0 mg														
NADPH	36.2 mg														
NADH	30.5 mg														
Na ₂ HPO ₄	119.6 mg														
NaHPO ₄ ・2H ₂ O	24.7 mg														

なお、標準物質、L-ヒスチジン・D-ビオチン溶液を除く試薬・培地はすべて高圧蒸気滅菌 (121℃、15分) 後使用した

②菌懸濁液の調製

−80℃凍結保存菌株を、N.B.培地 (Table 4-2-5 参照) 5 ml に植種し、37℃・71rpm で約 16 時間振とう培養し、菌懸濁液(overnight culture)を得る。

③プレインキュベーション

濃縮試料 0.1 ml、菌懸濁液 0.1 ml を試験管に加える。これに代謝活性化を行う場合は S9mix を、代謝活性化を行わない場合には 0.1M リン酸緩衝液をそれぞれ 0.5 ml 添加し、37℃で 20 分間振とうする。

④コロニー形成と計数

プレインキュベーションを行った各試験管にトップアガーを 2 ml 加えたものを最小グルコース寒天平板培地に注ぎ、均一に表面に広げる。これを遮光条件下、37℃、48 時間培養する。培養後、復帰変位に

よりヒスチジン非要求性 (His^+) となった菌のコロニーを計数する。さらに、 His^+ のコロニー周辺などのヒスチジン要求性 (His^-) の菌の成長具合も実体顕微鏡で観察する。

⑤評価

溶媒対照系と標準変異原性物質系の復帰変異コロニー数、あるいは試験菌株の増殖阻害の有無から、試験が適切に行われたかどうかを判定する。次に、試料の量（濃縮倍率）と His^+ となった菌のコロニーの関係から、試料量の増加に比例してコロニー数が有意な増加を示し、溶媒対照系の 2 倍以上であれば変異原性が検出された（陽性）と判定する。

3) *umu* test

umu test は 1985 年に小田らが発表した方法であり、サルモネラ菌の一種で病原性のないネズミチフス菌のいくつかの変異株を用い、変異原物質の検出を行う方法である。DNA に損傷が発生すると、その損傷を修復しようとして SOS 応答と呼ばれる一連の遺伝子群が作用する。これらの遺伝子のひとつに *umu* (UV mutable) 遺伝子があり、その発現により変異原性を推定する方法である。*umu* 遺伝子と β -galactosidase 遺伝子を組み込んだプラスミドをもつ菌株を用いることで、*umu* 遺伝子の発現によって誘発される β -galactosidase 活性を指標として DNA 損傷性を検出する^{5,13-15)}。

化学物質と反応して誘発された *umuC'* - '*lacZ* 融合遺伝子により生じる β -galactosidase 活性は、Miller の方法¹⁶⁾ により次式で算定される。

$$\beta\text{-galactosidase 活性値} = 1000 \times (\text{OD}_{420} - 1.75 \times \text{OD}_{550}) / (t \times v \times \text{OD}_{600}) \quad (4-2-2)$$

t : 発色時間(min)、v : Z 緩衝液での菌液の希釈倍率 (1/10)、OD : 吸光度

すなわち、算定された酵素活性は、 OD_{600} を化学物質との反応時における試験株の菌体濃度に相当するものと考えれば、菌体当たりの細胞に誘発された修復遺伝子の量を意味している。また化学物質によって細胞毒性等により菌体の増殖が停止した場合の評価も上式の分母に示されている。

本研究では下水試験方法に準拠し、下記の手順にて分析を行った。なお試験菌株としては、*Salmonella typhimurium* の TA1535/pSK1002 株を用いた。陽性対象物質としては、代謝活性化を行った系では 2-aminoanthracene を、代謝活性化を行わなかった系では 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide を用いた。使用した試薬類および培地を Table 4-2-6 に示す。

Table 4-2-6 *umu* test に使用した試薬類および培地

DMSO	Dimethyl Sulfoxide (和光純薬製、特級) をろ過滅菌する。
アンピシリン溶液	アンピシリン (無水) 20 mg を蒸留水 100 ml に溶解する。
0.1M リン酸緩衝液	500 ml の 0.1M リン酸水素二ナトリウムに、0.1M リン酸二水素ナトリウムを加え、pH7.4 に調整する。
Z 緩衝液	リン酸水素二ナトリウム 4.3 g、リン酸二水素ナトリウム 1.23 g、硫酸マグネシウム・7水和物 0.05 g、塩化カリウム 0.15 g、2-メルカプトエタノール 0.78 ml を蒸留水 200 ml に溶解する。
0.1% SDS	ドデシル硫酸ナトリウム 0.1 g を蒸留水 100 ml に溶解する。
発色基質	2-ニトロフェニル- β -D-ガラクトヒラノシド 200 mg を 0.1 M リン酸緩衝液 50 ml に溶解する。
発色停止液	炭酸ナトリウム 106 g を蒸留水で 1L に溶解する。
LB 培地	トリプトン 1 g、塩化ナトリウム 0.5 g、酵母エキス 0.5 g を蒸留水 90 ml に溶解する。
TGA 培地	トリプトン 3 g、塩化ナトリウム 1.5 g、グルコース 0.6 g を蒸留水 270 ml に溶解する。
S9mix	S9 1 ml にろ過滅菌した Cofactor を 9 ml 加える S9、Cofactor の組成等は Ames Test の場合 (Table 4-3-2) に同じ

なお、標準物質、アンピシリン溶液を除く試薬・培地はすべて高圧蒸気滅菌 (121℃、15分) 後使用する

分析手順

- ① 濃縮試料の作成 (Fig. 4-2-4 参照)
- ② 菌懸濁液の調製

LB 培地 9 ml に対し、アンピシリン溶液 1 ml を添加し、-80℃凍結保存菌株を植種する。これを 37℃、145 rpm、約 8 時間振とう培養し、菌懸濁液 (overnight culture) を作成する。さらに、TGA 培地 270 ml にアンピシリン溶液 30 ml、菌懸濁液を 1 本分混合する。これを菌濁度が OD₆₀₀ (600 nm における吸光度) で 0.25 前後になるまで 37℃、145 rpm で振とう培養する。

- ③ 培養

濃縮試料 0.1 ml、菌液 2.4 ml を試験管に加える。これに、代謝活性化を行う場合には S9mix を、代謝活性化を行わない場合には 0.1M リン酸緩衝液をそれぞれ 0.5 ml 添加し、37℃、145 rpm で 2 時間振とう培養する。培養終了後、別の試験管に 0.2 ml を分取し、のこりは OD₆₀₀ で菌濁度を測定する。

- ④ β -galactosidase 活性の測定

分取した 0.2 ml に Z 緩衝液 1.8 ml、0.1% SDS 50 μ l、クロロホルム 10 μ l を添加し、強撹拌する。これに発色基質を 0.4 ml 加え、15 分間、37℃で反応させる。目視にて十分な黄色を呈したら、発色停止

液を 1 ml 加えて酵素反応を停止させ、OD₄₂₀ と OD₅₅₀ を測定する。

⑤ 評価

$$A = 1000 \times (OD_{420} - 1.75 \times OD_{550}) / (t \times v \times OD_{600}) \quad (4-2-3)$$

t : 発色時間(min)、v : Z 緩衝液での菌液の希釈倍率 (1/10)

とし、上記の溶媒対照の値を B として、以下の基準により遺伝毒性を判定する。

$$(A-B)/B < 1 \quad \text{陰性}$$

$$1 \leq (A-B)/B < 2 \quad \text{陽性}$$

$$2 \leq (A-B)/B \quad \text{中陽性}$$

$$5 \leq (A-B)/B \quad \text{強陽性}$$

4) *rec*-assay

rec-assay は変異原性と急性毒性の両者を同時に評価する方法である。使用する菌株は、活性汚泥中など環境中に広く存在する枯草菌の野生株 *rec*⁺ と、組み換え修復機能欠落株 *rec*⁻ である。DNA 損傷性のある試料を *rec*⁺、*rec*⁻ の両方に曝露した場合、*rec*⁺ は遺伝子組み替え修復機能を有するために、DNA 損傷を受けた際に組み換え修復が可能であるが、*rec*⁻ にはその機能がないため、Fig. 4-2-5 の左側に示したように、菌の生存率に違いが生じることになる。この差を Probit 変換して S-probit を導くことにより、試料の DNA 損傷性を定性的に判定する方法である。また、*rec*⁺ の生存曲線から LC₅₀ を評価することにより、急性毒性についても評価することが可能となる^{5,17,18)}。

本研究では、比較的簡単で大量のサンプル分析が可能なマイクロプレート法^{19,20)}にて下記の手順で評価

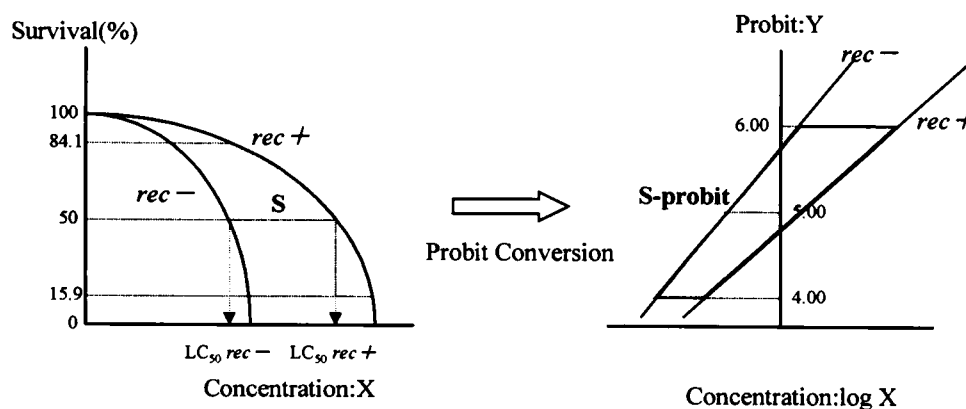


Fig. 4-2-5 *rec*-assay 法の概念図¹⁷⁾

を行った。また、S9 による代謝活性化を組み込まない直接変異原試験のみを行った。これは、下水処理場各プロセス水での *rec*-assay 試験結果では S9 を添加した間接変異原試験で毒性が弱く判定された²¹⁾ ことによる。なお試験菌株としては、*rec*+として枯草菌の野生株 H17 (*Arg*-, *Trp*-, *recE*+) を、*rec*-として組み換え修復機能欠落株 M45 (*Arg*-, *Trp*-, *recE*-) を用いた。陽性対象物質としては、MNNG (N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine) を用いた。使用した試薬類および培地を Table 4-2-7 に示す。

分析手順

①試料の濃縮 (Fig. 4-2-6 参照)

②菌懸濁液の調製

遠心管 (50 ml) に N.B.培地を 5 ml 入れ、孢子状の菌を保存された状態から掻き取り、植種する。これをよく混合した後、37℃で一晩 (約 10~12 時間) 振とう培養し、濁度が 0.3 前後になったものを前培養に用いる (Overnight)。

③前培養

Overnight した菌をよく振り混ぜた後、その 0.5 ml をメスピペットで新たな遠心管 (50 ml) 中の N.B. 培地 5 ml に植種する。このとき、N.B.培地だけの濁度および植種後の濁度を測定しておく。植種後、

Table 4-2-7 *rec*-assay に使用した試薬類および培地

DMSO	Dimethyl Sulfoxide (和光純薬製、特級) をろ過滅菌する。
N.B.培地	ANTIBIOTIC MEDIUM 3(DIFCO社製) 17.5 gを1Lの水に溶解する。
0.1Mリン酸緩衝液	1M リン酸二水素ナトリウム溶液に、1Mリン酸水素二ナトリウム溶液を添加してpH 7.4に調製する。

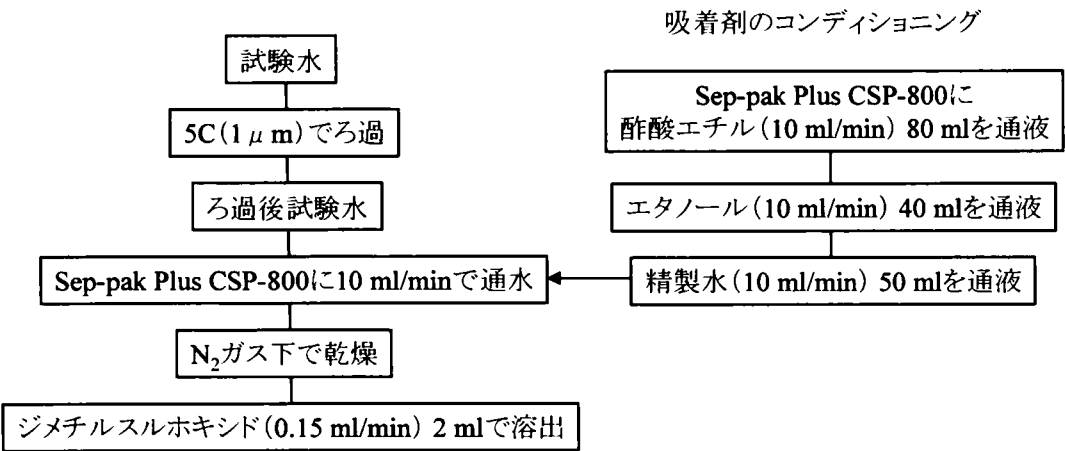


Fig. 4-2-6 *rec*-assay におけるサンプル濃縮方法 (試料水 2 L あたり)

遠心管をよく混合し、恒温槽に入れ、37℃で振とう培養を行う。増加速度（測定濁度からはじめの濁度を差し引いたもの）が0.1～0.2（ $2 \times 10^7 \sim 4 \times 10^7$ cells/ml）に達した時点で振とう培養を終了する。

④菌の希釈

前培養した菌を N.B.培地により、*rec+*については 2×10^5 cells/ml（濁度 0.001）、*rec-*については 4×10^5 cells/ml（濁度 0.002）となるよう希釈する。

⑤検定物質と菌との混合、およびブレインキューベーション

検定物質は 7 段階の異なる濃度で用意し、リン酸緩衝液を用いてマイクロプレート上で希釈を行い、各 well の液量が 70 μ l となるように注入する。続いて④で調製した菌希釈液 30 μ l を各 well に添加して 100 μ l とし、37℃、遮光条件で 1 時間ブレインキューベーション（往復振とう機、振とう速度 200 rpm）を行う。1 段階の濃度に対してマイクロプレートの well を *rec+*および *rec-*についてそれぞれ 3 つずつ設け、照査基準としては検定物質の代わりに希釈溶媒のみのものを用いることとした。本試験環境における枯草菌の対数増殖期の倍化時間は約 30 分であり、1 時間以内に菌の DNA と検定物質との反応がほぼ完了する。

⑥本培養

⑤の後、各 well に 100 μ l の N.B.培地（通常の 2 倍の濃度）を加え、再び 37℃で振とう培養（振とう速度 200rpm）を行う。本培養を始める前に各 well の初期濁度を測定しておき、照査基準が対数増殖を終える直前（濁度増加が 0.1～0.2 に達したとき）で本培養を終了する。

⑦評価

各濃度段階の well の濁度増加分を照査基準の濁度増加分で除した百分率を生存率とし、生存曲線を描く。これを Fig. 4-2-5 のように probit 変換し、S-probit 値より下記の基準にて判定を行う。

$0.593 \leq S\text{-probit}$	強陽性
$0.200 \leq S\text{-probit} \leq 0.592$	陽性
$-0.123 \leq S\text{-probit} \leq 0.199$	陰性
$-0.124 \leq S\text{-probit}$	逆転

5) ELISA

ELISA は EIA と同略され、**enzyme-linked immunosorbent assay** もしくは **enzyme immunoassay** の略称であり、抗原抗体反応および酵素反応を利用した測定法である。ELISA は生体内の免疫システムにおける抗原抗体反応を試験管内で行うものであり、検知しようとする対象化学物質を抗原と認識して選択的に結合反応する抗体を試験管内壁に固定化（コーティング）し、試料液を試験管内に入れて一定時間後の対象化学物質と抗体の結合量から、試料液中の対象化学物質濃度を測定しようとするものである^{8,22,23)}。ここではヒトの主要な女性ホルモンである 17β -estradiol を検出するキット（Assay designs, inc.製、Catalog No.90008）を用いて分析を行った。このキットは、ポリクローナル抗体を用いて 17β -estradiol を検出するものである²²⁾。以下に手順を示す。なお、試薬類はすべてキットに付属のものを用いた。

分析手順

①試料の濃縮（Fig. 4-2-7 参照）

②前培養

キットに付属の 96 穴プレートを用い、定められた well に Assay Buffer、標準物質（6 段階の希釈濃度の 17β -estradiol）、測定対象物質、yellow antibody solution をピペットで注入する。室温にて振とう機で 2 時間（振とう速度 500rpm 以下）培養する。2 時間経過後、プレートの内容物を吸引除去し、その後洗浄液で各 well を 200 μ l ずつ 3 回洗浄する。洗浄後、けぼだちのないペーパータオルで軽くたたいてプレートを乾かす。

③本培養および測定

各プレートへ基質を加え、室温で 60 分間振とうせずに培養する。反応停止液（2N NaOH）を各 well に添加し、405nm で吸光度を測定する。

④評価

4 パラメータのロジスティック曲線に近似させ、標準物質（各濃度の 17β -estradiol）の場合と比較してサンプル中の 17β -estradiol 濃度を算出する。

6) yeast estrogen screen 法

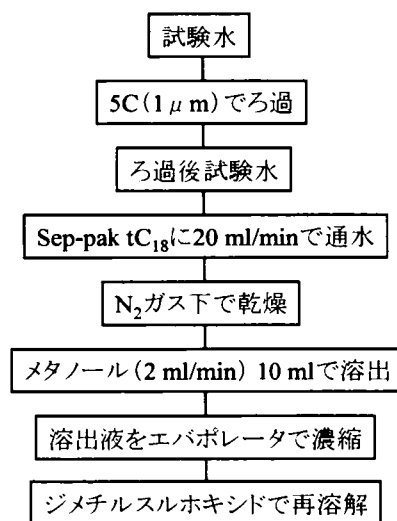


Fig. 4-2-7 ELISA および yeast estrogen screen におけるサンプル濃縮方法（試料水 500 ml あたり）

yeast estrogen screen 法は、組み換え酵母を用いた女性ホルモン様物質の測定法である。女性ホルモン (estrogen) が細胞内の女性ホルモン受容体 (estrogen receptor) に結合すると、この受容体は DNA 結合能力を獲得し、ある特定の塩基配列をもつ領域に選択的に結合する。この領域のことを女性ホルモン反応部位 (estrogen response element ; ERE) と呼ぶ。yeast estrogen screen 法は、この現象を酵母内で再現したものである。概念図を Fig. 4-2-8 に示す。この酵母の染色体中にはヒト女性ホルモン受容体遺伝子 (human estrogen receptor gene ; hER) が組み込まれており、恒常的に estrogen receptor を発現している。これに女性ホルモン様物質がきて estrogen receptor と結合し、活性化する。活性化した受容体 (activated receptor) は、染色体上の女性ホルモン反応部位 (ERE) と結合し、下流の lacZ 遺伝子の転写を活性化する。この結果、 β -galactosidase が生産される。ここに CPRG (chlorophenol red- β -D-galactopyranoside) を加えておくと、色の变化 (黄色から赤色) で活性を検出することができる^{20,24)}。

本研究では下記の手順にしたがって分析を行った。なお、使用した試薬類および培地を Table 4-2-8 に示す。

分析手順

①試料の濃縮 (Fig. 4-2-7 参照)

②測定試料を 3 倍系列でエタノールによる希釈列を作成し、希釈試料を 96 穴マイクロプレートに 10 μ l ずつ入れる。ブランク well はエタノールのみとし、放置してエタノールを蒸発させる。各 well にアッセイ培地 200 μ l を加え、プレートをオートクレープシールでシールし、プレートシェーカーで激しく 2 分間攪拌後、32℃で培養する。

③ 1 日経過後、プレートを取り出して 2 分間激しく攪拌し、再度 32℃で培養する。

④ 1 日経過後、プレートを取り出して 2 分間激しく攪拌し、再度 32℃で培養する。

⑤マイクロプレートリーダーを用いて 540nm (発色) と 620nm (濁度) の吸光度を測定する。

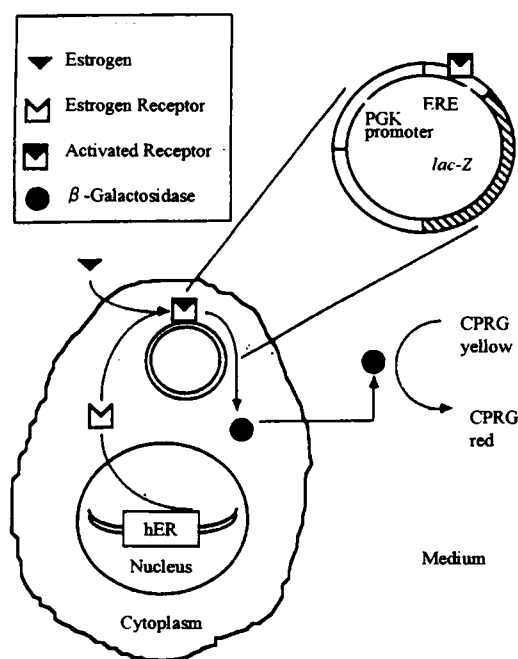


Fig. 4-2-8 yeast estrogen screen 法概念図²⁴⁾

Table 4-2-8 yeast estrogen screen に使用した試薬類および培地

最小培地	加熱式スターラで完全に溶解させた後、オートクレーブで121℃、10分間滅菌する。その後室温で保存する。 培地組成 (1Lあたり) KH ₂ PO ₄ : 13.61 g (NH ₄) ₂ SO ₄ : 1.98 g KOH : 4.2 g MgSO ₄ : 0.2 g Fe ₂ (SO ₄) ₃ 溶液(40mg/50ml-H ₂ O) : 1 ml L-leucine : 50 mg L-histidine : 50 mg Adenine : 50 mg L-arginine-HCl : 20 mg L-methionine : 20 mg L-tyrosine : 30 mg L-isoleucine : 30 mg L-lysine-HCl : 30 mg L-phenylalanine : 25 mg L-glutamic acid : 100 mg L-valine : 150 mg L-serine : 375 mg
ビタミン溶液	下記の試薬に水を加え、総量200 mlとして孔径0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過滅菌し、4℃で保存する。 thiamine : 8 mg pyridoxine : 8 mg pantothenic acid : 8 mg inositol : 40 mg biotin溶液(40mg/50ml-H ₂ O) : 20 ml
D-(+)-Glucose	20%w/vの溶液を調製し、オートクレーブで121℃、10分間滅菌し、室温保存する。
L-Aspartic acid	4 mg/mlの溶液を調製し、オートクレーブで121℃、10分間滅菌し、室温保存する。
L-Threonine	24 mg/mlの溶液を調製し、オートクレーブで121℃、10分間滅菌し、4℃で保存する。
Copper (II) Sulphate	20 mMの溶液を調製し、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過滅菌し、室温保存する。
Chlorophenol red-β-D-galactopyranoside (CPRG)	10 mg/mlの溶液を調製し、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過滅菌し、4℃で保存する。
凍結保存培地	最小培地85 mlにGlycerolを15 ml無菌的に混ぜ合わせる。
増殖培地	以下の溶液を滅菌した容器の中で混ぜ合わせる。 最小培地 : 45 ml glucose溶液 : 5 ml L-aspartic acid溶液 : 1.25 ml ビタミン溶液 : 0.5 ml L-threonine溶液 : 0.4 ml Copper(II) Sulphate溶液 : 125 μl
酵母培養液	滅菌した三角フラスコに増殖培地を調製し、125 μlの10倍濃縮酵母ストックを加え、28℃で24時間振とうする。
アッセイ培地	50 mlの増殖培地に0.5 mlのCPRGと0.4 mlの酵母培養液を加える。

⑥評価

次式により濁度補正を行う。

$$\text{補正值} = \text{試料の吸光度 (540nm)} - [\text{試料の吸光度 (620nm)} - \text{ブランクの吸光度 (620nm)}]$$

$$\text{補正值} = \text{試料の吸光度 (540nm)} - \text{初日の試料の吸光度 (540nm)}$$

こうして得られた値を、横軸を濃縮倍率、縦軸を補正值として横軸対数の片対数紙にプロットする。これを試料と標準物質に関して作成してシグモイド曲線を描き、4 パラメータの回帰曲線に近似して 17 β-estradiol 換算濃度を求める。

2-3 制御手法とその効果に関する検討

2-3-1 はじめに

オゾン／過酸化水素処理法は過酸化水素添加量に最適値が存在すると同時に、被処理水組成の影響によって過酸化水素添加量の最適値が変動する¹⁾が、これはオゾンおよび過酸化水素がHOラジカルの生成に必要なだけでなくHOラジカルと反応して無為に消費するスカベンジャーとして作用すること、処理過程において過酸化水素が生成するが、その生成量が被処理水組成により異なることが原因と考えられる。

したがって、実際の水処理にオゾン／過酸化水素処理法を適用する場合、被処理水の濃度変動に対してオゾン注入率や過酸化水素添加量の制御を行い、常に最適もしくはそれに近い条件下において処理を行わなければ処理効果が大きく低下する可能性がある。そこで本研究では、オゾン／過酸化水素処理法に関して制御の必要性和方法およびその効果に関する知見を得ることを目的とし、制御方法、制御を行った場合の処理特性、およびその際の処理効果に影響を及ぼす溶存オゾン濃度、重炭酸イオン濃度の影響について検討を行った。

2-3-2 実験装置

実験装置は本章2-1と同じものを使用した。

2-3-3 制御方法

第2章1-3や第3章第4節で示したように、オゾン／過酸化水素処理法では溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度をある一定の範囲内にすることが重要であり、被処理水質の変動を不可避であるとする、溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度を制御するためには、オゾン注入率、過酸化水素添加量および処理水量のうちから操作因子を選定して制御すればよい。ただし水処理装置という観点からすれば、処理水量を変動させることは不都合が多く、オゾン注入率および過酸化水素添加量を制御することが現実的である。

オゾン注入率および過酸化水素添加量の両者を同時に制御する場合、被処理水中の汚濁物質濃度に関する指標を用いる必要がある。これは、被処理水中の汚濁物質濃度によって溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度の目標値が異なると考えられるためである。例えば被処理水中の汚濁物質濃度が高くなる場合、処理水質を安定化させるために処理効果を高める必要があり、溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度の両者の目標値を高く設定し、HOラジカルの発生量を大きくして処理を行わなければならない。また、被処理水中の汚濁物質濃度が低くなる場合はオゾンや過酸化水素が無為に消費されることを防ぐため、目標値を低く設定しなければならない。し

かし、TOCなどを汚濁物質濃度の指標として用いた場合は、溶存オゾン濃度との関係が必ずしも一意的になるとは限らない。このため、汚濁物質濃度に関する指標によるオゾン注入率の制御のみで溶存オゾン濃度を制御することは困難と考えられ、TOCなどの測定装置の他に溶存オゾン濃度計など複数の制御用測定機器が必要になる。またオゾン注入率と溶存オゾン濃度の両者の関係からオゾン消費量などの汚濁物質濃度の指標を導出しようとする場合も、オゾンガス濃度計、ガス流量計、溶存オゾン濃度計など複数の測定機器が必要になる。さらにこれらの方法は、制御システムも非常に複雑になる。

これに対し、後述する本章3-1の検討においてオゾン注入率が25~50 mg/lの範囲内では過酸化水素添加量の最適値は1~3 mg/lの範囲内にあると認められ、オゾン注入率が大幅に変わらない限り大きく変動しない結果が得られている。すなわち、過酸化水素添加量を固定しても処理効果は大幅に低下しないと考えられ、またこの場合に溶存オゾン濃度を一定に制御すれば溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度の両者を一定の範囲内に制御できると予想される。さらに溶存オゾン濃度を一定に制御することは、汚濁物質濃度が高い被処理水が流入した場合でもオゾン注入率を大きくすることになり、ある程度の水質変動には対応可能であると予想される。加えて、この手法によって制御装置および方法を簡略化でき、全く制御を行わない場合に比べて処理水質の変動を緩和できる可能性がある。そこで本研究では過酸化水素添加量を固定し、溶存オゾン濃度を一定化する制御手法とその効果について検討することとした。

制御指標としては、連続自動測定が可能であり、かつ溶存オゾン濃度と直接関連する指標であることが必要である。この条件を満たす指標としては、溶存オゾン濃度、排オゾンガス濃度、吸収オゾン量およびオゾン吸収効率などがあげられる。したがって、溶存オゾン濃度の測定値によってオゾン注入率を制御し、またその他の指標についても、測定値または計算値によって上述の制御指標としての有効性を評価することとした。

オゾン注入率を制御する方法としては、オゾンガス濃度およびオゾンガス流量を変化させることが考えられる。ただし、オゾンガス濃度を変更すると多段式反応槽の各槽においてオゾン注入率が変化して解析が困難になる可能性があるため、オゾンガス濃度を一定としてガス量を変化させることとした。したがって、発生オゾンガス濃度を安定させるために、処理に使用しないバイパスするオゾンガス量もマスフローコントローラーで制御し、オゾン発生器のガス流量が常時一定になるようにした。

以上のように、本研究では制御指標として溶存オゾン濃度を取りあげ、これが一定となるようにオゾンガス流量を変化させることとした。具体的には、デジタル指示調節計（山武ハネウェル製）に溶存オゾン濃度計とマスフローコントローラーを接続し、溶存オゾン濃度を30秒ごとに連続自動測定した結果をデジタル指示調

節計にて演算処理し、さらにこれによってマスフローコントローラーをPID制御してオゾンガス流量を自動制御した。また、排オゾンガス濃度についてはサンプリングごとに測定し、TOC濃度は別途分析を行った。

制御ポイントとしては、以下のように考えて第2槽のオゾン接触後過酸化水素添加前を選定した。多段反応槽のうち第1槽では、凝集砂ろ過水中に存在する有機物とオゾンの反応が速いために溶存オゾン濃度が低く、予備的に測定した溶存オゾン濃度は測定精度の0.05 mg/l以下になる場合があり、制御ポイントには不適と判断した。また、第3槽以降では1槽あたりの滞留時間が約10分であることから、応答時間が遅くなって制御できなくなる可能性があるため、第2槽出口を制御ポイントとして選定した。さらに、過酸化水素を添加した後では溶存オゾンが過酸化水素と反応して低下し、溶存オゾン濃度計で測定できない低い濃度になる可能性があるため、過酸化水素添加前を制御ポイントとした。また、制御を行う場合は第2槽のオゾンガス量のみを変化させた。これは、第1槽のオゾンガス量を同時に制御すると応答時間が長くなりすぎて制御しきれなくなることを防止するためである。

2-3-4 実験条件

砂ろ過器は本章2-1と同じく、ろ過速度200 m/d、ろ過回収率90%、および揚砂用空気量20 NL/minの条件で実験した。オゾン/過酸化水素処理装置の液流量は1 m³/h、オゾンガス濃度は約80 g/Nm³で一定とした。

実験は、制御を行わなかった場合 (Run 1) と行った場合 (Run 2) について、別々の日に行った。Run 1ではオゾン注入率を約35 mg/lで一定とした。Run 2では溶存オゾン濃度が0.5 mg/lになるようにオゾンガス量を変化させた。なお、溶存オゾン濃度の目標値を0.5 mg/lとしたのは、第2槽出口 (過酸化水素添加直後) における過酸化水素濃度と溶存オゾン濃度のモル比を常時1以下に制御することを意図したものである。各反応槽のオゾン注入率・過酸化水素添加量、および溶存オゾン濃度設定値をTable 4-2-9に示す。

Table 4-2-9 実験条件

		Run 1	Run 2
2-3-5 分析項目および方法	オゾンガス流量 (NL/min)	Reactor 1 2.5	Reactor 2 2.5
		Reactor 2 1.9	制御
		Reactor 3 1.5	1.5
		Reactor 4 1.5	1.5
COD _{Mn} 、COD _{Cr} はJIS K-0102に準拠して分析を行った。また、TOC、IC (Inorganic Carbon; 無機炭素) 濃度はTOC-5000 (島津製作所製) により分析した。オゾンガス濃度	過酸化水素添加量 (mg/l)	Reactor 1 0.2	Reactor 2 0.2
		Reactor 2 0.3	0.3
		Reactor 3 0.3	0.3
		Reactor 4 0.3	0.3
溶存オゾン濃度設定値 (mg/l)		—	0.5

については紫外吸収式オゾンガス濃度計（荏原実業製）により測定した。なお、各反応槽の排ガスのオゾン濃度は、オゾン／過酸化水素処理槽の各反応槽から別個に設けた排ガスラインを通じてオゾンガス濃度計によりそれぞれ測定した。また溶存オゾン濃度は紫外吸収式溶存オゾン濃度計（オキエレクトロニクス製）にて分析を行った。過酸化水素濃度はDMP法⁴⁾により測定した。BODは後述するTable 4-3-1に示すが、凝集砂ろ過水濃度が平均2.2 mg/lであり、オゾン／過酸化水素処理後はほぼ1 mg/l以下となって測定誤差が非常に大きくなるためここでは分析しなかった。また、pHは後述するようにオゾン／過酸化水素処理前後でほとんど変化なく、凝集砂ろ過水で6.8～7.2、オゾン／過酸化水素処理水で6.8～7.3であるため、これについても分析を行わなかった。

3. 実験結果および考察

3-1 下水二次処理水の処理特性

以下、各水質項目ごとに結果を述べる。

なお、下水二次処理水および凝集砂ろ過処理水の水質を Table 4-3-1 に示す。

Table 4-3-1 下水二次処理水および凝集砂ろ過処理水の性状

		下水二次処理水	砂ろ過処理水
pH		7.2(0.2)	7.2(0.3)
SS	(mg/l)	11.6(12)	1.3(0.6)
BOD	(mg/l)	9.7(9.8)	2.2(1.3)
CODMn	(mg/l)	11.8(5.0)	7.8(0.9)
KMnO ₄ 消費量	(mg/l)	32(18)	21(1.9)
TOC	(mg/l)	6.6(2.5)	5.3(1.1)
濁度		6.6(3.9)	1.3(0.5)
色度		22(4.2)	20(4.3)

()内は標準偏差を示す

3-1-1 pH

凝集砂ろ過処理水の pH が 6.8~7.2 の

場合、オゾン／過酸化水素処理水の pH

は 6.8~7.3 であり、pH はオゾン／過酸化水素処理によってほとんど影響を受けないことが認められた。これは、酸化反応による pH の低下要因よりも下水二次処理水の緩衝能が高かったためであると考えられる。

3-1-2 TOC

過酸化水素添加量と処理水の TOC 濃度の関係を Fig. 4-3-1 に示す。なお、下水二次処理水は濃度変動があるため、Fig. 4-3-1 は凝集砂ろ過処理水の TOC 濃度が 4~6 mg/l の場合の処理水の TOC 濃度を示した。これより、オゾン注入率が 25~100 mg/l のいずれの場合においても TOC 濃度をもっとも効果的に低減できる過酸化水素添加量が存在することが認められた。すなわち、オゾン注入率 25~35 mg/l および 35~50 mg/l

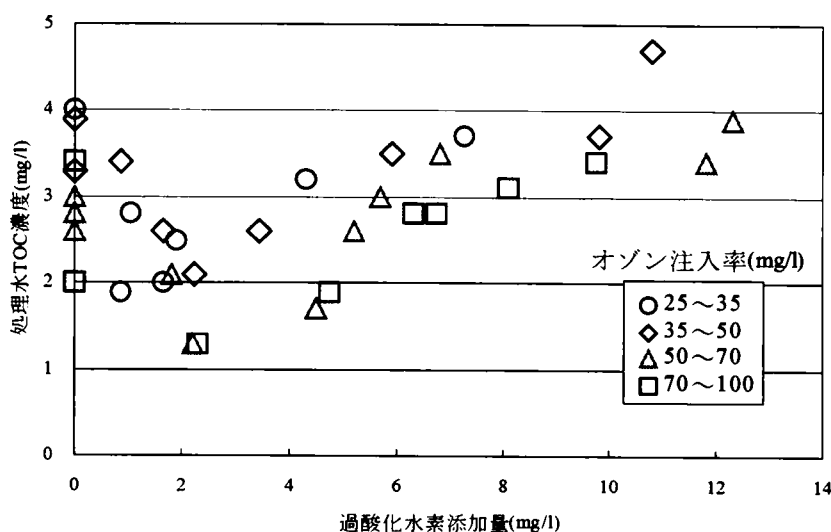


Fig. 4-3-1 過酸化水素添加量と処理水 TOC 濃度の関係

の場合では過酸化水素添加量が 1～3 mg/l の範囲で、オゾン注入率 50～70 mg/l および 70～100 mg/l の場合では過酸化水素添加量が 2～4 mg/l の範囲で、処理水の TOC 濃度は極小となる傾向が認められた。これより過酸化水素添加量の最適値は、オゾン注入率 25～35 mg/l および 35～50 mg/l の場合では約 2 mg/l、オゾン注入率 50～70 mg/l および 70～100 mg/l の場合では約 3 mg/l であると考えられた。

さらに、オゾン注入率が 25～35 mg/l の場合でも過酸化水素を最適な添加量で添加することによって、オゾン単独処理でオゾン注入率 70～100 mg/l の場合と同等の 2 mg/l 程度まで TOC を低減することが可能であること、すなわち過酸化水素を添加することによって大幅にオゾン注入率を削減できることが認められた。なお、オゾン注入率が 25 mg/l 以下の場合には、オゾン／過酸化水素処理法とオゾン単独処理法の間に顕著な効果の差は認められなかった。これより、本研究で処理対象とした下水二次処理水の凝集砂ろ過水に対しては、オゾン注入率 25～35 mg/l、過酸化水素添加量 1～3 mg/l の処理条件で良好な処理が行われることが認められた。

オゾン消費量と $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の関係を

Fig. 4-3-2 に示す。ここで、 $\Delta O_3 / \Delta TOC$

は(4-3-1)～(4-3-3)式により算出した²⁵⁾。

なお吸収オゾン量の算出では、排ガスオゾン濃度は直列 4 段の反応槽の各段によって若干異なっていたが、オゾンガスは各段において等量に注入しているため、4 段の排ガスオゾン濃度の平均値をもって排ガスオゾン濃度とした。また溶存オゾン濃度はオゾン／過酸化水素反応槽出口で測定した。

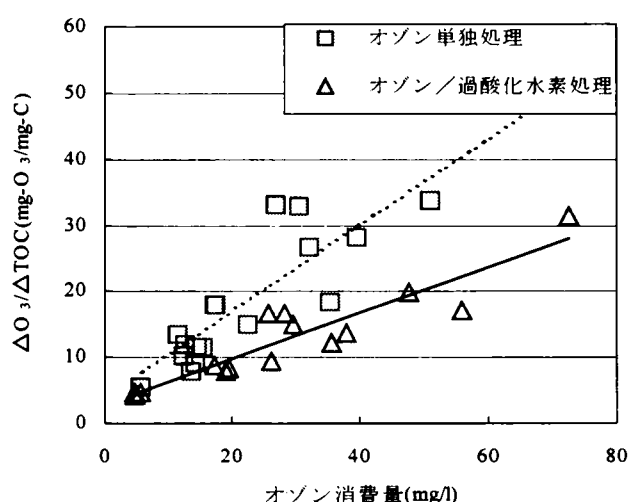


Fig. 4-3-2 オゾン消費量と $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の関係

$$\text{吸収オゾン量}(\text{mg O}_3/\text{l}) = (\text{注入ガスオゾン濃度}(\text{mg/Nl}) - \text{排ガスオゾン濃度}(\text{mg/Nl}))$$

$$\times \text{ガス流量}(\text{Nl/min}) / \text{液流量}(\text{l/min}) \quad (4-3-1)$$

$$\text{オゾン消費量}(\text{mg O}_3/\text{l}) = \text{吸収オゾン量}(\text{mg O}_3/\text{l}) - \text{溶存オゾン濃度}(\text{mg O}_3/\text{l}) \quad (4-3-2)$$

$$\Delta O_3 / \Delta TOC = \text{オゾン消費量}(\text{mg O}_3/\text{l}) / \text{TOC 減少量}(\text{mg/l}) \quad (4-3-3)$$

$\Delta O_3 / \Delta TOC$ の値が小さいほど、少ないオゾン量で効率的に TOC が低減されたことが示される。なお、前述のようにオゾン／過酸化水素処理では過酸化水素添加量に最適な範囲が存在することから、過酸化水素

添加量が 1~4 mg/l の場合のみをプロットした。Fig. 4-3-2 より、オゾン消費量の小さい場合にはオゾン単
独処理とオゾン／過酸化水素処理の差は小さく、オゾン消費量が大きくなるにつれてオゾン／過酸化水素処
理の効果が顕著になることが認められた。また、 $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の値はオゾン単独処理、オゾン／過酸化水
素処理の両者において、オゾン消費量が増

大するとともに大きくなる傾向が認められ
た。これは、オゾン消費量が大きくなり、
処理が進んだ状況では難酸化性の有機物が
多くなっているためと考えられる。この際
のオゾン単独処理とオゾン／過酸化水素処
理に顕著な差が認められることから、オゾ
ン／過酸化水素処理はとくにオゾン単独処
理に比べて難酸化性有機物の処理に有効で
あることが確認された。

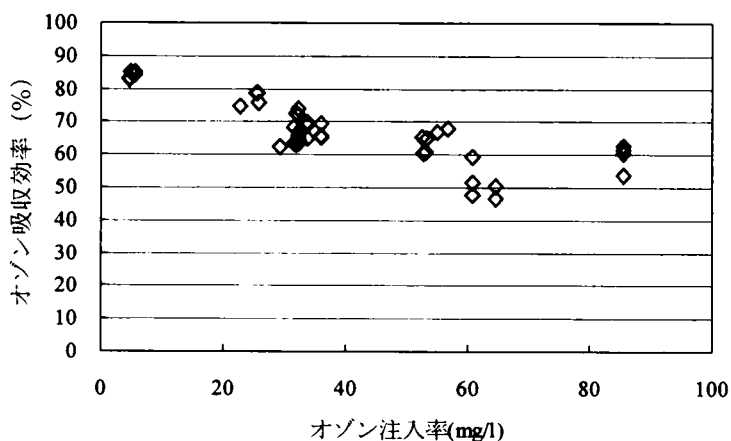


Fig. 4-3-3 オゾン注入率とオゾン吸収効率の関係

なお、オゾン注入率とオゾン吸収効率の関係を Fig. 4-3-3 に示す。オゾン吸収効率は次式により求めるこ
ととした²⁵⁾。

$$\text{オゾン吸収効率(\%)} = ((\text{注入ガスオゾン濃度} - \text{排ガスオゾン濃度}) / (\text{注入ガスオゾン濃度})) \times 100 \quad (4-3-4)$$

ただし本章 2-1-3 で示したように、オゾン注入率 10 mg/l 以下ではオゾンガス濃度は 20 g/Nm³、同
10~50 mg/l では 70 g/Nm³、同 50 mg/l 以上では 120 g/Nm³ としている。オゾン注入率が 10 mg/l 以下の場
合はオゾン吸収効率 80% 以上となっているが、オゾン注入率が大きくなるにつれてオゾン吸収効率は低下す
る傾向が認められた。これは、オゾン注入率が高くなると溶存オゾン濃度が高くなるために吸収効率が低く
なったものと考えられる。なお、本研究において用いた装置は水頭高さを 1.7 m 程度としているため、オゾ
ン吸収効率は通常の実装置と比べて低いと考えられた。

3-1-3 COD

過酸化水素添加量と COD_{Mn} 除去率の関係を Fig. 4-3-4 に示す。COD_{Mn} でも TOC の場合と同様に過酸化
水素添加量に最適な範囲が存在すること、過酸化水素を 20 mg/l 以上添加した際には COD_{Mn} 値が増加する
場合もあることが認められた。また、過酸化水素添加量の最適な範囲は TOC の場合よりも大きくなってお

り、オゾン注入率 25～35 mg/l および 35～50 mg/l の場合で 2～4 mg/l (TOC の場合 1～3 mg/l)、オゾン注入率 50～70 mg/l の場合で 4～6 mg/l (同 2～4 mg/l)、オゾン注入率 70～100 mg/l の場合で 5～7 mg/l (同 2～4 mg/l) の範囲内であった。

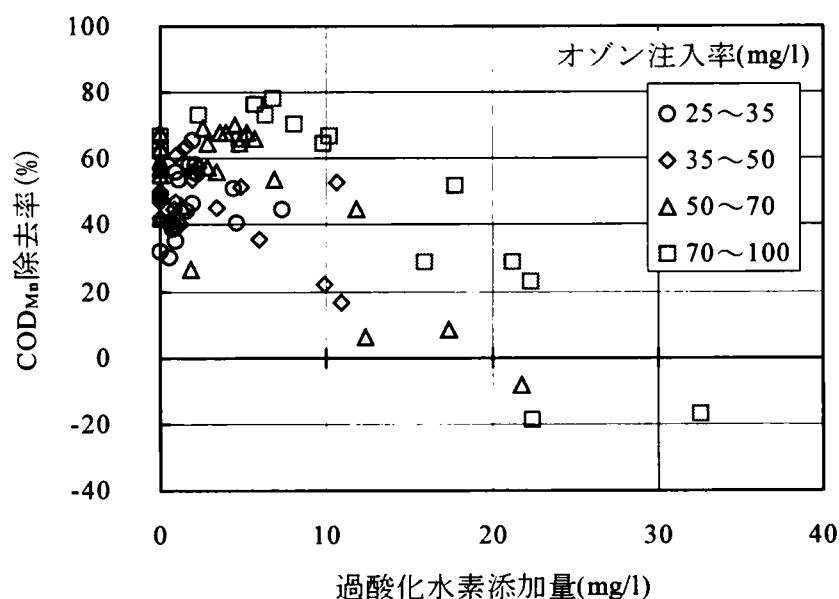


Fig. 4-3-4 過酸化水素添加量と COD_{Mn} 除去量の関係

COD_{Mn} は COD としては日本国内においてもっとも一般的

な指標であり、酸化力の比較的強い過マンガン酸カリウムを用いて測定する方法である。しかし、これは被処理水中のすべての化学的酸素要求量を示しているわけではなく、比較的酸化分解されやすい物質を測定している。オゾン／過酸化水素処理法は、難酸化性物質も酸化分解する能力を有しているため、COD_{Mn} として測定されない難酸化性物質の酸化分解に寄与していることも考えられる。したがって COD_{Mn} として測定されない難酸化性物質の処理前後の挙動についても評価することとした。なお、難酸化性物質も含めた COD を測定する場合には、COD_{Mn} に加え、より難酸化性の物質まで評価することのできる COD_{Cr} を用いて検討した。

また、過酸化水素を添加した場合には処理水中に過酸化水素が残留し、残留した過酸化水素が COD として測定される可能性もあることから、ここではまず過酸化水素の挙動について検討し、その後難酸化性物質の挙動について考察を加えることとした。

1) 過酸化水素添加量と処理水中の過酸化水素濃度

過酸化水素添加量と処理水中の過酸化水素濃度の関係を Fig. 4-3-5 に示す。これより、過酸化水素添加量が増大するとともに、処理水中に残留する過酸化水素濃度は大きくなることが認められた。また、同じ過酸化水素添加量でもオゾン注入率によって処理水中の過酸化水素濃度は大きく異なることが認められた。オゾン注入率を 55 mg/l とした場合には、処理水中の過酸化水素濃度は添加量に比べて 1/3 程度になっており、

オゾン注入率を大きくすることによって過酸化水素の消費量が増大する傾向が認められた。さらに、オゾン注入率 32 mg/l (1) ～ (3) は異なる日に実験を行ったもので、凝集砂ろ過処理水の COD_{Mn} 濃度はそれぞれ 9.2 mg/l、8.2 mg/l および 7.6 mg/l であり、水質が異なることによって処理水中の過酸化水素濃度も変化することが認められ

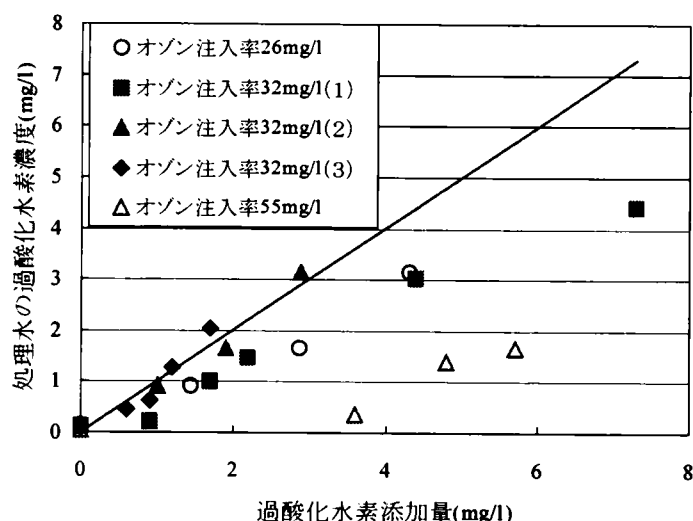


Fig. 4-3-5 過酸化水素添加量と処理水の過酸化水素濃度の関係

た。第3章第4節で示したように、オゾン／過酸化水素処理が行われている系内では、過酸化水素が生成する反応と消費される反応が存在する^{26,27)}が、これらの反応の寄与は被処理水質やオゾン注入率、過酸化水素添加量などの条件によって異なると考えられる。

以上、過酸化水素添加量が増大するにつれて処理水中に残存する過酸化水素濃度も増大すること、同じ過酸化水素添加量でもオゾン注入率・被処理水の水質によって処理水中の過酸化水素濃度は異なることが明らかとなった。なお、水質の変動への対応については、本章3-3で述べる。

2) 過酸化水素の COD 測定値に及ぼす影響

処理水に過酸化水素を添加した場合の COD 測定値への影響を Fig. 4-3-6 に示す。COD_{Mn}、COD_{Cr}とも過酸化水素の共存により測定値は増大することが認められ、近似直線の傾き (COD/H₂O₂) はそれぞれ 0.53、0.45 となり、これは次式で示される反応が起こる場合の傾き (酸素の原子量 16/過酸化水素の分子量 34) 0.47 とほぼ一致した。

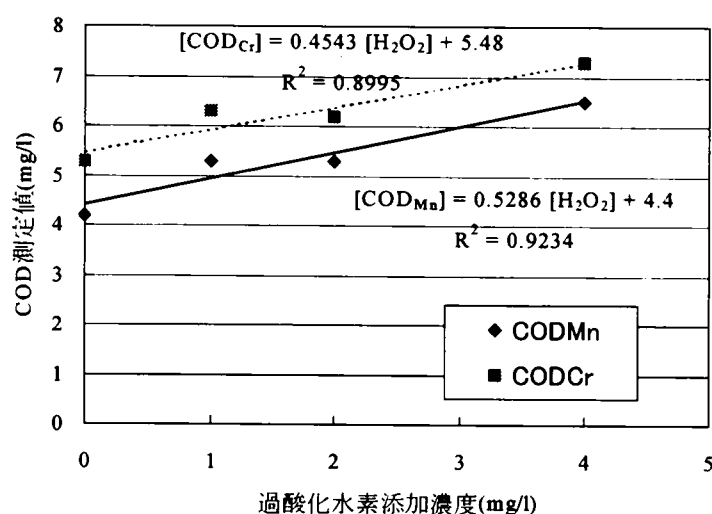


Fig. 4-3-6 過酸化水素の COD 測定値に与える影響



過酸化水素は酸化剤の共存下では還元剤として作用する²⁾が、COD の測定においても過酸化水素は還元剤として作用し、COD 測定値を増大させていることが明らかとなった。したがって、過酸化水素添加量を過剰にした場合に COD_{Mn}測定値が増加したのは、残留している過酸化水素の寄与であることが推測される。

また、オゾン／過酸化水素処理による処理水中の過酸化水素濃度の経時変化を Fig. 4-3-7 に示す。なお、処理水は冷蔵庫内に保存し、分析時に所定量のサンプルを取り出して分析した。Fig. 4-3-7 より、処理水中の過酸化水素は速やかに減少し、初期濃度が 1 mg/l 以下の場合、24 時間後には検出限界以下 (<0.02 mg/l) となっていることが認められた。なお、COD の測定は通常サンプリング後 24 時間以上

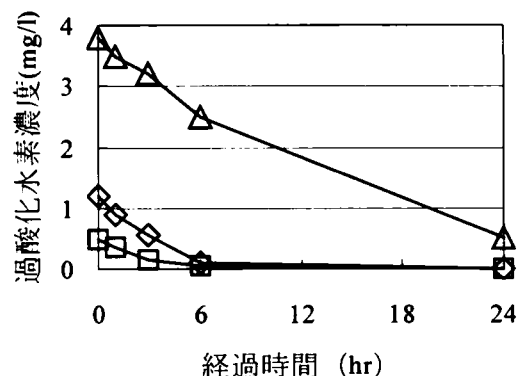


Fig. 4-3-7 処理水中の過酸化水素濃度の経時変化

経過した後に行っていることから、過酸化水素が過剰に処理水中に残留していない限り、過酸化水素が COD の測定に影響を与えていることは少ないと予想される。さらに、Fig. 4-3-7 の過酸化水素 3.8 mg/l 添加時の COD_{Mn} 濃度測定値は、過酸化水素添加直後が 5.9 mg/l、24 時間経過後が 4.1 mg/l であり、過酸化水素による COD 測定値の寄与がそれぞれ 1.8 mg/l、0.2 mg/l と考えられることから、過酸化水素 3.8 mg/l が分解されることによる処理水中の COD 成分の変化は 0.2 mg/l であり、過酸化水素の分解が COD 測定値に与える影響は少ないことが示唆された。

3) 難酸化性物質の分解効果

難酸化性物質の分解効果を明らかにするため、ここでは COD_{Cr} と COD_{Mn} の測定値の差を難酸化性物質由来 COD とし、COD_{Mn} を易酸化性物質由来 COD として考えることにより評価した。結果を Fig. 4-3-8 に示す。なお、評価対象とした処理水中の過酸化水素濃度は処理直後の測定で最大 3.2 mg/l であり、COD 測定時には Fig. 4-3-7 より 0.5 mg/l 以下となっていること、また過酸化水素濃度 0.5 mg/l では COD 換算値 0.24 mg/l であり、COD 測定においては誤差範囲と考えられることから残留過酸化水素の影響は考慮しないこととした。

Fig. 4-3-8 より、オゾン注入率 32 mg/l の場合には過酸化水素添加量 1.9 mg/l において、またオゾン注入

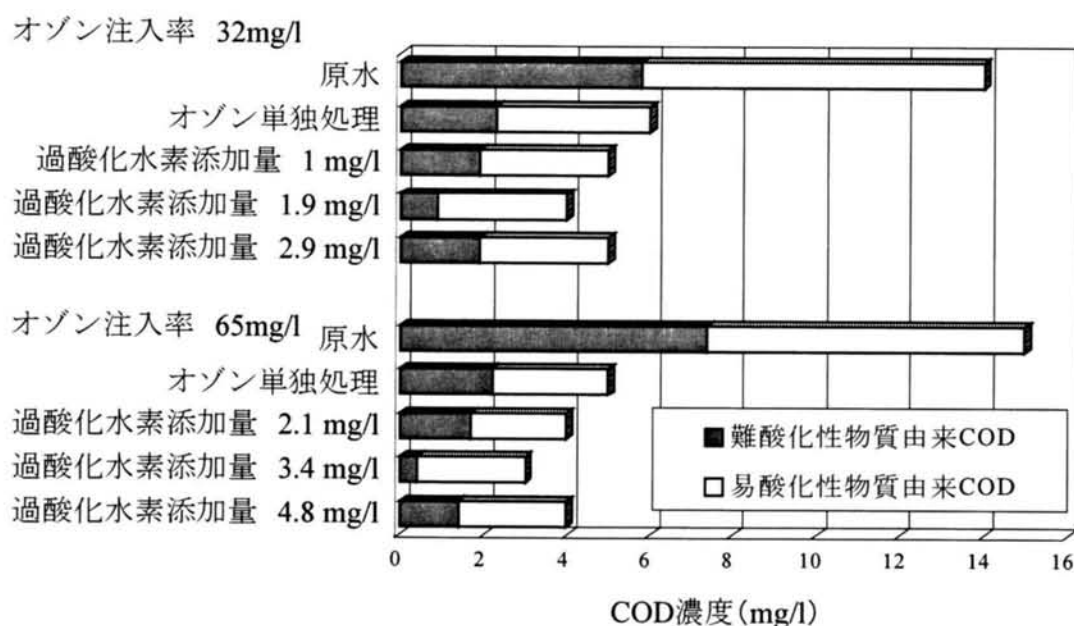


Fig. 4-3-8 COD の分解効果

率 65 mg/l の場合には過酸化水素添加量 3.4 mg/l において、COD_{Cr}測定値、難酸化性物質由来 COD が最も低減している結果が得られた。これは、TOC を効果的に低減できる過酸化水素添加量とほぼ一致する結果となった。したがって、難酸化性物質由来 COD を最も効果的に低減できる過酸化水素添加量が存在し、その条件下において最も効果的に酸化反応が行われていると考えられる。過酸化水素添加量に最適値が存在するのは、過酸化水素濃度が過小の場合にはHO ラジカル生成量が少なく、また過酸化水素濃度が過大の場合には過酸化水素によりHO ラジカルが無効消費されて酸化反応に有効に利用されなくなるためと考えられる。

これに対し、易酸化性物質由来 COD に対する過酸化水素添加量の最適値は、難酸化性物質由来 COD に対する最適値とは必ずしも一致しなかった。これは、最も難酸化性物質を効果的に分解できる処理条件では難酸化性物質が酸化されて易酸化性物質に変換されたため、COD 全体としては低下するが易酸化性物質由来 COD としては必ずしも極小にならないことが原因であると予想される。

またいずれのオゾン注入率の場合にも、過酸化水素添加量を最適な範囲内とすることによって、オゾン単独処理に比べ、難酸化性および易酸化性物質由来 COD を、それぞれ 50～90%、および 15～20%低減することができることが認められた。

以上より、オゾン／過酸化水素処理により COD は難酸化性物質由来のものも含めて低減されること、COD_{Cr}および難酸化性物質に対する過酸化水素添加量の最適な範囲はオゾン注入率が 32 mg/l の場合は過酸化水素添加量 1.9 mg/l、同 65 mg/l の場合は 3.4 mg/l であり、TOC を効果的に低減できる範囲とほぼ一致することが明らかとなった。

3-1-4 BOD

処理水の BOD 濃度は、凝集砂ろ過処理水の BOD 濃度が平均 2.2 mg/l と低いこともあり、常時 2 mg/l 以下を示した。2 mg/l 以下の濃度では分析誤差が非常に大きいため、BOD に対するオゾン注入率や過酸化水素添加量の影響を評価できない。ただし、第 5 章で述べるように廃棄物最終処分場浸出水を処理した場合にはオゾン単独処理よりも BOD 濃度が高くなる傾向が得られていることから、生物活性炭処理のような生物処理法を後段に併用する場合には、オゾン単独処理よりもオゾン／過酸化水素処理法が有利になる可能性がある。

3-1-5 分子量分画

下水二次処理水、凝集砂ろ過処理水およびオゾン／過酸化水素処理水（オゾン注入率 30 mg/l、過酸化水素添加量 1 mg/l）のゲルクロマトグラフィーによる分子量分画の結果を Fig. 4-3-9 に示す。Fig. 4-3-9 より、特徴的なピークはフラクシオンナンバーが 20、24 および 38 付近の部分であるが、いずれのピークも下水二次処理水を凝集砂ろ過処理しても若干低減する程度であり、オゾン／過酸化水素処理によって大幅に低減していることが認められた。

なお、vitamin B₁₂（分子量 1355）および B₆（分子量 205）のゲルクロマトグラフィー上の溶出位置は、それぞれフラクシオンナンバーが 36 および 58 付近であり、オゾン／過酸化水素処理によって分子量 1300

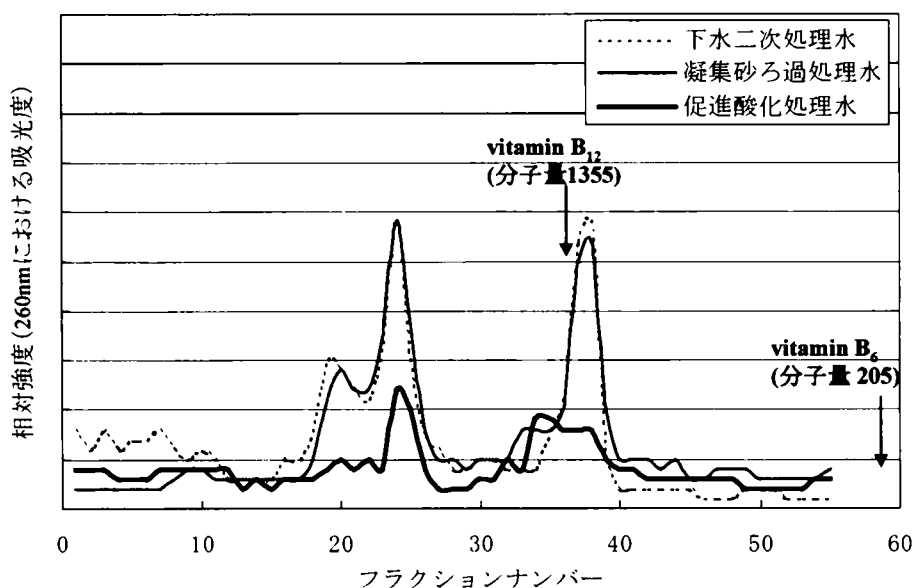


Fig. 4-3-9 分子量分画結果

付近の化合物およびさらに高分子の化合物の分解が進行していることが考えられた。

以上より、オゾン／過酸化水素処理法は、高分子化合物の分解に大きく貢献していることが認められた。

3-1-6 色度

オゾン注入率と処理水の色度の関係を Fig. 4-3-10 に示す。なお、凝集砂ろ過処理水の色度は 18～30 の範囲内であった。Fig. 4-3-10 より、オゾン単独処理およびオゾン／過酸化水素処理の間には、色度の低減に関して顕著な差は認められなかった。

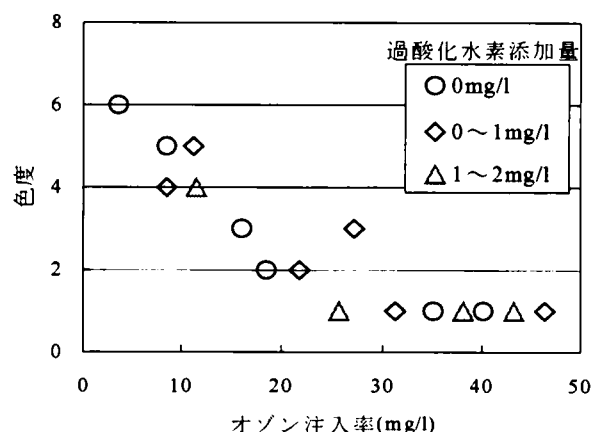


Fig. 4-3-10 オゾン注入率と処理水の色度の関係

3-1-7 無機化合物類

下水二次処理水、凝集砂ろ過処理水および促進酸化処理水の各水質の一例（促進酸化処理条件：オゾン注入率 30 mg/l、過酸化水素添加量 1 mg/l）を Table 4-3-2 に示す。TDS、硬度、総マンガンで変化なく、総量として無機物はそのほとんどが低減されずに排出されていることが確認された。窒素化合物も酸化は進行するが低減はされていない結果となった。全リン濃度は、凝集剤として PAC を用いているため凝集砂ろ過処理水では減少しているが、オゾン／過酸化水素処理ではリンの

除去は期待できないことが明らかとなった。総鉄は、凝集砂ろ過処理によって低減する傾向が認められたがオゾン／過酸化水素処理によって逆に鉄濃度が若干増加する傾向があった。鉄が若干増加する原因については反応槽素材からの溶出が疑われるが、SUS304 の構成原料である Ni、Cr に関しては処理水中の

Table 4-3-2 下水二次処理水・凝集砂ろ過処理およびオゾン／過酸化水素処理水の水質

分析項目	下水二次処理水	砂ろ過処理水	オゾン／過酸化水素処理水
TDS (mg/l)	280	290	290
硬度 (mg/l)	70	69	70
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	<0.05	<0.05	<0.05
NO ₂ ⁻ -N (mg/l)	<0.01	0.08	<0.01
NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	4.2	4.6	5.0
T-N (mg/l)	6.3	6.1	6.0
T-P (mg/l)	0.32	0.09	0.13
総鉄 (mg/l)	0.19	0.04	0.09
総マンガン (mg/l)	0.04	0.03	0.03
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	25	25	28
Al (mg/l)	<0.05	0.26	0.24
MBAS (mg/l)	0.04	0.02	<0.01

濃度はいずれも **0.05 mg/l** 以下であり、その可能性は低いと考えられる。

硫酸イオンについては、下水二次処理水を凝集砂ろ過処理しても **25 mg/l** で濃度変動は認められないが、オゾン／過酸化水素処理によって **28 mg/l** と濃度が上昇した。これは、硫酸とは異なる状態で存在していた硫黄が、オゾン／過酸化水素処理により酸化されて硫酸イオンとなったためであると考えられる。

3-1-8 MBAS (Methylene Blue Active Substance)

促進酸化処理法は微量の有機汚染物質の分解にも有効であると考えられている。下水二次処理水中に含有される微量有機物としては様々な物質が考えられるが、ここでは一般的な水質指標である **MBAS** を用いて評価することとした。なお、**MBAS** は直鎖ベンゼンスルホン酸 (**LAS**) などがメチレンブルーと反応してできる青色の複合体を測定するものであり、陰イオン界面活性剤濃度の指標となる⁵⁾。陰イオン界面活性剤は水生生物への影響が懸念されており²⁸⁾、環境微量汚染物質に関する指標のひとつと考えられる。

Table 4-3-2 に示すように、**MBAS** は凝集砂ろ過処理水では **0.02mg/l** 程度で存在したが、オゾン／過酸化水素処理により検出限界以下 (**<0.01 mg/l**) にまで低減されていることが確認され、オゾン／過酸化水素処理法が **MBAS** の分解除去にも効果的であることが示唆された。

3-1-9 消毒

本研究において実験を行った凝集砂ろ過処理水は大腸菌群数が検出されないことが多かったため、消毒効果を明確に把握しやすい一般細菌数について検討を行った。ただし、オゾン注入率 **30 mg/l** 以上ではオゾン単独処理およびオゾン／過酸化水素処理の両者において完全に殺菌が施されて一般細菌も検出されなかったため、オゾン注入率を消毒を目的としたオゾン処理で用いられる程度の **5 mg/l**

Table 4-3-3 消毒効果

処理条件		一般細菌数 (個/ml)
オゾン注入率 (mg/l)	過酸化水素 添加量 (mg/l)	
砂ろ過処理水		120
5	0	69
5	0.6	51
5	1.2	56

とし、過酸化水素の影響を検討した。結果を **Table 4-3-3** に示す。すなわち、過酸化水素を添加しても消毒効果はオゾン単独処理に比べて大きな影響がないことが認められた。

3-2 バイオアッセイによる処理水質の評価 ー膜処理法との比較ー

3-2-1 一般水質分析結果

Table 4-2-4 における Run 1、2 の一般水質分析結果を Table 4-3-4～5 に示す。なお、Run 3 については一般水質分析を行なわなかった。

Table 4-3-4 一般水質分析結果 (Run 1)

	原水	砂ろ過 処理水	MF膜 処理水	RO膜 処理水	オゾン/ 過酸化水素 処理水
pH (-)	7.3	7.5	7.4	7.4	7.3
濁度 (-)	3	1	<1	<1	<1
色度 (-)	22	22	16	<2	4
SS(mg/l)	7	3	1	<1	1
TDS(mg/l)	260	270	260	130	270
BOD ₅ (mg/l)	5.0	2.2	<1	<1	2.5
COD _{Mn} (mg/l)	9.8	8.2	6.5	<1	5.4
KMnO ₄ 消費量(mg/l)	27	21	17	<1	13
TOC(mg/l)	8.2	6.2	4.6	3.9	5.3
硬度(mg/l)	67	67	68	18	68
T-N(mg/l)	11	11	11	11	11
T-P(mg/l)	0.30	0.16	<0.02	<0.02	0.33

Table 4-3-5 一般水質分析結果 (Run 2)

	原水	砂ろ過 処理水	MF膜 処理水	RO膜 処理水	オゾン/ 過酸化水素 処理水
pH (-)	7.4	7.4	7.4	6.9	7.3
濁度 (-)	6	1.5	<1	<1	<1
色度 (-)	24	12	8	<2	<2
SS(mg/l)	8	<1	<1	<1	2
TDS(mg/l)	280	290	300	160	320
BOD ₅ (mg/l)	2.1	1.0	<1	<1	1.2
COD _{Mn} (mg/l)	9.6	7.6	6.1	<1	3.7
KMnO ₄ 消費量(mg/l)	24	18	14	1.4	8.1
TOC(mg/l)	7.5	5.5	4.3	0.9	4.2
MBAS(mg/l)	0.04	0.02	0.03	<0.01	<0.01
硬度(mg/l)	70	69	70	15	70
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
NO ₂ ⁻ -N(mg/l)	<0.01	0.08	0.09	0.21	<0.01
NO ₃ ⁻ -N(mg/l)	4.2	4.6	4.4	3.9	5.0
T-N(mg/l)	6.3	6.1	5.7	4.5	6.0
T-P(mg/l)	0.32	0.09	0.02	<0.02	0.13
Cl(mg/l)	50	52	52	29	52
総鉄(mg/l)	0.19	0.04	0.02	<0.01	0.09
総マンガン(mg/l)	0.04	0.03	0.03	<0.01	0.03
Ca(mg/l)	21	21	21	4.3	21
Na(mg/l)	44	44	44	23	44
Si(mg/l)	11	11	11	8.3	11
SO ₄ (mg/l)	25	25	26	2.1	28
Al(mg/l)	<0.05	0.26	<0.05	<0.05	0.24
一般細菌数(個/100ml)	4.9×10	3.8×10	N.D.	N.D.	N.D.
大腸菌群数(個/100ml)	N.D.	4.2×10	N.D.	N.D.	N.D.
THMFP(mg/l)	0.07	0.06	0.05	0.05	<0.01
TOXFP(mg/l)	0.70	0.48	0.32	0.35	0.02

BOD、COD、KMnO₄消費量、TOC等の被酸化性物質および有機物に関する指標では、Run 1、Run 2ともRO膜処理水が最もよく除去されている結果となった。とくにTOCではRun 2においてRO膜処理水が0.9mg/lまで低減されているのに対し、その他の処理法では最も効果の高かったオゾン／過酸化水素処理水でも4.2mg/lとなっており、大きな差があることが認められた。また、無機物に関してはRO膜処理では低減されているが、その他の処理ではほとんど除去されていないことが明らかとなった。

MF膜処理水は、凝集砂ろ過処理水と比べるとBOD、COD、KMnO₄消費量、TOC等の被酸化性物質および有機物に関する指標は低減されている傾向が認められるが、その効果は比較的小さいものであると考えられる。オゾン／過酸化水素処理水と比べると、Run 1のTOC以外は処理効果が低い結果となった。これは、オゾン／過酸化水素処理法の処理条件が、過酸化水素添加量が0.5 mg/lと最適値に比べて小さかったために十分なHOラジカルが発生せず、TOC除去効果が低くなったためであると考えられる。すなわち、本研究の実験条件ではオゾン／過酸化水素処理法の方が有機物の低減効果は高いと考えられる。

さらに、THMFPおよびTOXFPではRO膜処理水よりもオゾン／過酸化水素処理水の方が低減されている結果が得られた。これは、オゾン／過酸化水素処理では有機物が完全酸化されないまでも部分酸化されることにより、THMFPおよびTOXFPの原因とならない有機物に変換されたためと考えられる。したがって、THMFP、TOXFPの低減については、有機物を分類除去するよりも酸化処理を行う方が有効であると推測される。

3-2-2 Microtox test

Microtox testの評価結果をTable 4-3-6に示す。なお、Table 4-3-6ではEC₅₀値は各試料の濃縮倍率で示した。そのため、表中の数値が大きいほど急性毒性が低いことになる。

Table 4-3-6より、凝集砂ろ過処理・MF膜処理では急性毒性の低減効果は低い、もしくはほとんど低減できない結果となっており、これら

Table 4-3-6 Microtox test 評価結果

	Run 1		Run 2	
	5 分値	15 分値	5 分値	15 分値
下水二次処理水	56	46	22	16
凝集砂ろ過処理水	38	32	28	20
MF 膜処理水	43	36	55	42
RO 膜処理水	211	185	259	186
オゾン／過酸化水素処理水	196	143	507	290
ブランク（水道水）	—	—	494	322

数値はEC₅₀値（濃縮倍率）を表す

の処理は急性毒性の改善効果がほとんどないことが認められた。これに対し、RO 膜処理、オゾン／過酸化水素処理では急性毒性は大きく低減されていることが明らかとなった。とくにオゾン／過酸化水素処理水は、水道水と比較してもほぼ同等の急性毒性となっており、安全性が大きく向上していると考えられる。なお、ここで評価した水道水は関東地方の水道水であり、水源としては地下水を利用しているものである。

BOD、COD、KMnO₄消費量、TOC 等の被酸化性物質および有機物に関する指標は RO 膜処理において大幅に低減され、オゾン／過酸化水素処理と大きな差が存在したにもかかわらず、Microtox test の結果ではほとんど同等の急性毒性を示す結果となったのは、下記の事項が原因であると考えられる。すなわち、急性毒性を呈する化合物は疎水性の有機物である場合が多く^{28,29)}、オゾン／過酸化水素処理によってこれらの疎水性の有機物が部分酸化を受けて急性毒性を呈さなくなったため、物理的に急性毒性を呈する化合物を阻止する RO 膜処理法と同等程度の効果が得られたということである。

また、凝集砂ろ過処理水では Run 2 の方が急性毒性は若干高い結果になっているにもかかわらず、オゾン／過酸化水素処理水では Run 2 の方が急性毒性が低い結果になっていた。したがって、過酸化水素添加量を TOC 除去に対する最適な条件で処理を行うことにより、急性毒性の低減効果も高まるものと考えられる。

3-2-3 Ames test

Ames test の結果を Table 4-3-7 に示す。なお、Ames test においてはサンプルの希釈倍率当たり 2 回試験を行い、その際の復帰変異コロニー数の平均値で評価した。また、代謝活性化を行った系では 2-aminoanthracene を、TA98 株の場合はプレートあたり 0.5 μg、TA100 株の際はプレートあたり 1 μg 添加したものを陽性対照とした。代謝活性化を行わなかった系では 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide を、TA98 株の場合はプレートあたり 0.1 μg、TA100 株の際はプレートあたり 0.01 μg 添加したものを陽性対照とした。

Table 4-3-7 より、いずれの結果においても増殖阻害や殺菌作用は認められなかった。また、いずれの濃縮倍率の試料でも復帰変異コロニー数は溶媒対照の 2 倍よりも低くなっており、変異原性が陽性と判定される試料は認められなかった。

また Table 4-3-7 において、試料の添加量（濃縮倍率）と復帰変異コロニー数が比例的な関係を示す、すなわち dose-response に相関が認められるのは、Run 1 における MF 膜処理水の TA98 株 S9mix 添加および無添加、RO 膜処理水の TA98 株 S9mix 無添加の 3 点のみであった。このことから本研究において評価し

Table 4-3-7 Ames test 評価結果

	濃縮倍率	Run 1				Run 2			
		TA-98		TA-100		TA-98		TA-100	
		S-9mix	Buffer	S-9mix	Buffer	S-9mix	Buffer	S-9mix	Buffer
二次処理水	62.5	47	27	234	175	99	83	201	148
	125	54	25	240	161	89	77	181	150
	250	47	23	285	172	83	67	198	165
	500	48	24	243	177	92	79	209	119
	1000	68	28	237	179	83	58	181	90
砂ろ過水	125	46	32	230	173	89	69	193	161
	250	47	23	251	172	93	71	192	172
	500	48	27	248	180	83	64	235	114
	1000	49	31	295	199	84	55	180	151
	2000	52	47	232	162	75	62	103	101
MF膜処理水	125	43	19	230	170	92	80	198	196
	250	52	22	246	164	86	74	211	167
	500	53	28	243	171	77	59	219	97
	1000	56	36	265	189	87	66	154	91
	2000	64	49	209	164	68	46	105	102
RO膜処理水	312.5	42	23	252	178	86	82	198	130
	625	50	31	219	161	90	91	173	127
	1250	47	26	216	148	89	83	186	146
	2500	52	45	212	142	93	88	182	141
	5000	71	54	230	145	85	71	196	182
オゾン／ 過酸化水素 処理水	312.5	55	23	194	147	77	75	168	131
	625	42	21	213	149	90	80	163	127
	1250	40	24	209	164	82	80	172	116
	2500	43	24	238	163	79	70	178	124
	5000	47	30	232	161	85	85	181	140
溶媒対照	10%DMSO	29	33	235	185	103	84	172	146
	100%DMSO	46	27	236	178	76	83	188	113
陽性対照		521	656	656	483	351	443	772	451

数値は復帰変異コロニー数を示す

たサンプルは、Ames test ではほとんど変異原性を呈しない程度の試料であったと考えられる。

3-2-4 umu test

umu test の結果を Table 4-3-8 に示す。Run 1 では下水二次処理水は濃縮倍率 1000 倍、凝集砂ろ過処理水、MF 膜処理水についてはそれぞれ濃縮倍率 2000 倍より陽性を示したが、RO 膜処理水およびオゾン／過酸化水素処理水については濃縮倍率 5000 倍でも陰性であった。また Run 2 では下水二次処理水、凝集砂ろ過処理水、MF 膜処理水は濃縮倍率 500 倍より陽性を示し、RO 膜処理水およびオゾン／過酸化水素処理水については濃縮倍率 5000 倍でも陰性であった。これより、下水二次処理水、凝集砂ろ過処理水、および MF 膜処理水についてはほぼ同程度の変異原性を有し、また RO 膜処理水、オゾン／過酸化水素処理水はそれら

Table 4-3-8 umu test 評価結果

	濃縮倍率	Run 1						Run 2					
		-S9			+S9			-S9			+S9		
		活性値	(A-B)/B	判定	活性値	(A-B)/B	判定	活性値	(A-B)/B	判定	活性値	(A-B)/B	判定
溶媒対照	10%DMSO	160			187			136			457		
	100%DMSO	267			264			167			216		
陽性対照		2378			1622			2185			1681		
二次処理水	62.5	259	-0.03	-	266	0.01	-	260	0.55	-	277	0.28	-
	125	273	0.02	-	262	0.00	-	285	0.70	-	299	0.39	-
	250	316	0.18	-	325	0.23	-	322	0.93	-	367	0.70	-
	500	367	0.37	-	410	0.55	-	419	1.50	+	540	1.50	+
	1000	520	0.94	-	644	1.44	+	644	2.85	++	883	3.09	++
砂ろ過水	125	280	0.05	-	277	0.05	-	281	0.68	-	292	0.35	-
	250	287	0.07	-	285	0.08	-	319	0.90	-	358	0.66	-
	500	330	0.24	-	335	0.27	-	441	1.64	+	539	1.50	+
	1000	426	0.59	-	496	0.88	-	680	3.06	++	907	3.20	++
	2000	662	1.48	+	865	2.28	++	980	4.86	++	1251	4.79	++
MF膜処理水	125	285	0.06	-	274	0.04	-	285	0.70	-	327	0.51	-
	250	278	0.04	-	283	0.07	-	333	0.99	-	390	0.81	-
	500	326	0.22	-	334	0.27	-	436	1.60	+	584	1.71	+
	1000	402	0.51	-	490	0.86	-	680	3.06	++	977	3.53	++
	2000	651	1.44	+	822	2.12	++	1017	5.08	+++	1311	5.07	+++
RO膜処理水	312.5	256	-0.04	-	263	0.00	-	237	0.41	-	262	0.21	-
	625	254	-0.05	-	250	-0.05	-	249	0.49	-	255	0.18	-
	1250	243	-0.09	-	228	-0.14	-	216	0.29	-	256	0.19	-
	2500	253	-0.05	-	242	-0.08	-	293	0.75	-	307	0.42	-
	5000	264	-0.01	-	213	-0.19	-	327	0.96	-	370	0.71	-
オゾン／ 過酸化水素 処理水	312.5	256	-0.04	-	251	-0.05	-	237	0.42	-	235	0.09	-
	625	255	-0.05	-	258	-0.02	-	239	0.43	-	240	0.11	-
	1250	256	-0.04	-	238	-0.10	-	215	0.28	-	234	0.09	-
	2500	258	-0.03	-	240	-0.09	-	236	0.41	-	236	0.09	-
	5000	262	-0.02	-	245	-0.07	-	217	0.30	-	215	-0.01	-

に比べて変異原性が大きく低減されていると考えられる。

代謝活性の有無に関しては、Run 1 では代謝活性のある方が高い変異原性を示したが、Run 2 では各試料とも代謝活性の有無による差はほとんど認められなかった。

また、dose-response の関係に注目すると、下水二次処理水、凝集砂ろ過処理水、MF 膜処理水は Run 1、2 とも濃縮倍率が高くなるとともに β -galactosidase 活性が高くなっており、明らかに相関が認められた。さらに RO 膜処理水は、Run 2 の濃縮倍率が高い部分で濃縮倍率と β -galactosidase 活性に明らかな相関関係が認められた。これに対し、オゾン／過酸化水素処理では Run 1、2 とも dose-response に相関が認められなかった。これらの結果から、オゾン／過酸化水素処理もしくは RO 膜処理を施すことによって変異原性は大きく低減されること、および umu test による変異原性試験ではオゾン／過酸化水素処理が最も変異原性を低減する効果が高いことが認められた。

3-2-5 rec-assay

rec-assay の結果を Fig. 4-3-11 に示す。変異原性は Ames test の場合と同様に、いずれの場合も陰性もしくは逆転という判定結果となった。

また急性毒性、すなわち rec+ の LC₅₀ では、凝集砂ろ過処理、RO 膜処理およびオゾン／過酸化水素処理で毒性が低減されており、MF 膜処理水を除いて Microtox test と同様の傾向を示した。MF 膜処理水のみが急性毒

性低減効果が低い結果となったのは、Microtox test とは濃縮方法や用いた菌種の違いによる選択性および感度の相違など、様々な要因が考えられる。

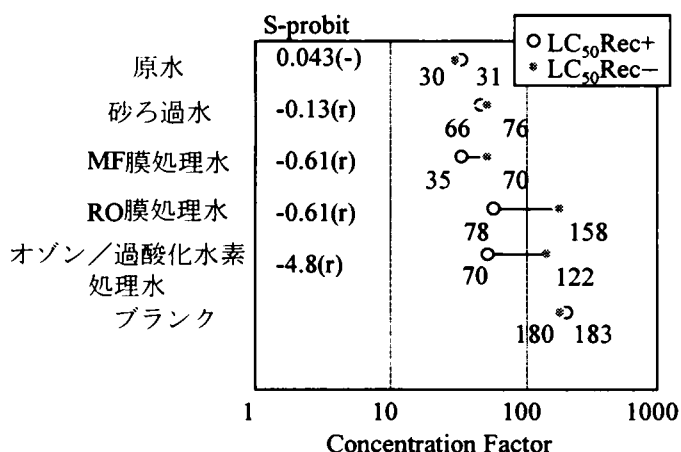


Fig. 4-3-11 rec-assay 評価結果

3-2-6 ELISA

Table 4-3-9 に ELISA の分析結果を示す。凝集砂ろ過、MF 膜処理では 17β-estradiol の除去率は低く、最大でも 30%以下であった。これに対し、RO 膜処理およびオゾン／過酸化水素処理では大きく低減されている結果となった。とくにオゾン／過酸化水素処理は RO 膜処理に比べても除去効果が高く、Run 2、3 の両方の結果が検出限界以下となっており、高効率で 17β-estradiol の除去が可能であることが認められた。これより、17β-estradiol の低減には酸化が非常に効果的に作用していると考えられる。

Table 4-3-9 ELISA 評価結果

	Run 2	Run 3
下水二次処理水	8.5	16.3
凝集砂ろ過処理水	9.5	13.6
MF 膜処理水	9.5	12.0
RO 膜処理水	0.72	4.9
オゾン／過酸化水素処理水	N.D.	N.D.

単位 ; ng/l (17β-estradiol 換算値)
検出限界 0.05 ng/l

3-2-7 yeast estrogen screen 法

yeast estrogen screen 法の結果を Table 4-3-10 に示す。すなわち、凝集砂ろ過処理水では約 35%の除去が行われているが、MF 膜処理では除去されておらず、増加する場合もあることが明らかとなった。凝集砂

ろ過処理で低減されているにもかかわらず、MF 膜処理で増加していること、および ELISA の結果から 17 β -estradiol 自体は凝集砂ろ過処理水と MF 膜処理水で大差ないことを考慮すると、MF 膜処理水において膜材質由来の内分泌攪乱化学物質が処理水中に溶出している可能性も考えられる。

また、RO 膜処理水およびオゾン／過酸化水素処理水では、それぞれ 78～97%、98～99%の除去が行われている結果が得られた。yeast estrogen screen 法の評価においても ELISA の場合と同様、RO 膜処理よりもオゾン／過酸化水素処理の方が高い除去率を示し、ここでも酸化による内分泌攪乱化学物質の低減効果は高いことが明らかとなった。

Table 4-3-10 yeast estrogen screen 評価結果

	Run 2	Run 3
下水二次処理水	13	13
凝集砂ろ過処理水	8.4	8.5
MF 膜処理水	13	16
RO 膜処理水	0.4	2.9
オゾン／過酸化水素処理水	0.1	0.2

単位；ng/l (17 β -estradiol 換算値)

3-2-8 考察

上記の結果より、バイオアッセイによる評価では急性毒性、変異原性および内分泌攪乱性のいずれの評価においても RO 膜処理およびオゾン／過酸化水素処理による低減効果が高く、とくに内分泌攪乱化学物質の評価、および umu test による変異原性試験から、オゾン／過酸化水素処理法が最も高い効果を有する結果が得られた。その他の水質指標では THMFP および TOXFP を除いて RO 膜処理が最も水質の低減効果が高く、また THMFP および TOXFP ではオゾン／過酸化水素処理水が最も高い結果が得られた。

下水二次処理水、凝集砂ろ過処理水、MF 膜処理水では各バイオアッセイによる評価は顕著な差が認められなかったことより、変異原性や細胞毒性、内分泌攪乱性を呈する環境微量汚染物質については凝集砂ろ過処理および MF 膜処理では顕著な低減効果はないと考えられる。

また RO 膜処理とオゾン／過酸化水素処理において有機物の除去に顕著な差が認められるにもかかわらず、バイオアッセイによる評価では変異原性や急性毒性・内分泌攪乱性の低減効果は同等程度もしくはオゾン／過酸化水素処理の方が効果が高い結果となった。この原因としては以下の2通りの考え方ができる。すなわち、①オゾン／過酸化水素処理によって、変異原性・急性毒性・内分泌系攪乱性を有する環境微量汚染物質が酸化分解されて無害な化合物へ変化した、②オゾン／過酸化水素処理により部分酸化・低分子化された有機物は、バイオアッセイに供する際に行われる吸着濃縮操作において吸着されにくく、促進酸化処理水のバ

イオアッセイによる評価結果が過小評価されたということである。現状ではいずれの推論も否定できる根拠はないが、生体への毒性を有するものはそのほとんどが疎水性であることを考慮すると、今回の評価結果はスクリーニングとしては十分に機能を発揮していると推測される。また、オゾン／過酸化水素処理における副生成物についても、バイオアッセイの結果から、今回の処理条件においては問題になるような化合物は生成していないものと考えられる。

さらに、オゾン／過酸化水素処理法における過酸化水素添加量による違いは、急性毒性では **TOC** 除去に対する最適値に近い方が低減される結果となったが、変異原性はいずれの場合も検出されなかったことから、その差は確認できなかった。

一方、本研究では変異原性試験として **Ames test**、**umu test**、**rec-assay** の3種類の方法を用いて検討したが、**Ames test**、**rec-assay** では変異原性は検出されず、**umu test** では変異原性を呈するサンプルが認められた。これは、**Ames test**、**rec-assay** が細胞レベルでの変異原性を検出しているのに対し、**umu test** では **DNA** への損傷の程度を検出していることに起因すると考えられる。すなわち、今回試験を行ったサンプルおよび濃縮倍率では、**DNA** 損傷が発生しても修復できるような程度の変異原性であったと考えられる。

これら環境微量汚染物質の除去効果が **RO** 膜処理をはじめとする分離技術よりもオゾン／過酸化水素処理の方が効果が高いことは、以下のように考えられる。オゾンの水中有機物に対する効果は有機高分子化合物の低分子化や有機物分子の極性の増加等による水質変換効果であり、難分解性物質の易分解化あるいは疎水性物質の親水化と表現できる³⁾とされており、本章3-1の結果を考慮するとオゾン／過酸化水素処理法はこれらの効果を促進させると同時に有機物の無機化が加わったものと考えられる。すなわち、オゾン／過酸化水素処理法は水中有機物を酸化反応によって無害化させるものであるのに対し、分離技術は分離して濃度を低減させるものであるといえる。したがって、環境微量汚染物質を対象とする場合、十分な酸化条件で処理を行えば、高効率で分離除去するよりも低減効果が高いといえる。具体的には、本研究で対象とした下水二次処理水の凝集ろ過水の場合、オゾン注入率 **30 mg/l**、過酸化水素添加量 **2 mg/l** の条件で酸化処理を行えば、塩排除率 **93%**の膜で阻止するよりも効果的に有害物質を変質させることができる。なお、分離技術の場合は濃縮排水の処理の問題も残るため、必要に応じて濃縮排水の処理も考慮しなければならない。

また、バイオアッセイによる評価は吸着濃縮工程が存在するため、吸着された有機物を対象に変異原性・急性毒性・内分泌攪乱性を評価していることになる。すなわち、オゾン／過酸化水素処理時に発生すると考

えられる活性酸素種、および吸着濃縮されない親水性の化合物による影響は除外して評価していることになる。ただし、実際には処理水中に残留するオゾン、過酸化水素の濃度はいずれも 1 mg/l 以下であり、本章 3-1 の検討結果から長時間処理水中に残留する可能性は低く、これらが悪影響を及ぼす場合には活性炭の設置など活性酸素種を分解する手段が必要となる。また親水性の化合物については、実用上は問題ないと推測されるが、これらについては今後評価方法を含めて検討する必要がある。

3-3 制御手法とその効果に関する検討

3-3-1 被処理水質の経時変化

Run 1 および Run 2 における凝集砂ろ過水の COD_{Cr} 、 COD_{Mn} および TOC 濃度の経時変化を Fig. 4-3-12 に示す。 COD_{Cr} 、 COD_{Mn} 、 TOC のいずれの水質指標でも夜間に濃度が高く、昼間は濃度が低くなる傾向が認められた。これは Run 1、2 とも同様の傾向であり、 COD_{Cr} は最大で 22 時～24 時の 18 mg/l 、最小で 10 時～16 時の 14 mg/l であり、最大時は最小時に比べて 29% 高くなっていた。 COD_{Mn} も同様に、最大が 22

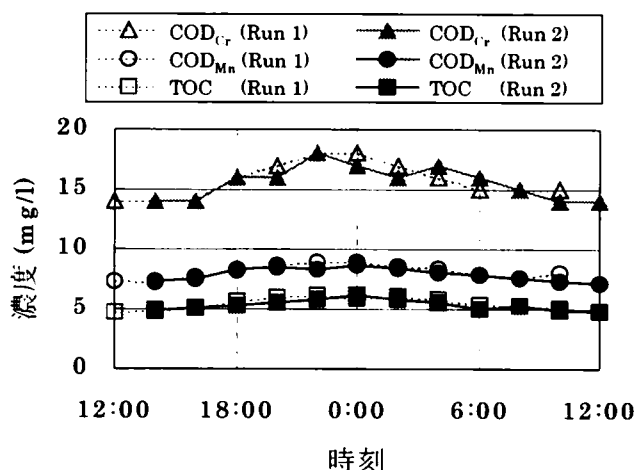


Fig. 4-3-12 凝集砂ろ過水質の経時変化

時～0 時の 8.9 mg/l 、最小が 12 時～14 時の 7.1 mg/l で 25%、 TOC で最大が 22 時～0 時の 6.2 mg/l 、最小が 12 時の 4.7 mg/l で 32% 高くなっていたことが認められた。凝集砂ろ過では溶存性の汚濁物質は除去できないことから、この傾向は実験を行った処理場の二次処理水の特徴であると考えられる。

3-3-2 制御指標の評価

溶存オゾン濃度制御ポイント（第 2 槽のオゾン接触槽出口の過酸化水素添加前）の溶存オゾン濃度の経時変化を Fig. 4-3-13 に示す。制御を行わなかった Run 1 では、溶存オゾン濃度は昼間ほど高く、夜間ほど低くなっていた。これは、夜間は凝集砂ろ過水中の汚濁物質濃度が高くなってオゾン消費量が増加し、結果として

溶存オゾン濃度が低下することが原因と考えられる。また Run 2 では平均 0.50 mg/l、標準偏差 0.04 mg/l で制御されており、溶存オゾン濃度計の測定精度が±0.05 mg/l であることから、本研究の実験システムで溶存オゾン濃度の制御が可能であることが確認された。

実験時のオゾン注入率、吸収オゾン量およびオゾン吸収効率の経時変化を Fig. 4-3-14 に示す。

なお、吸収オゾン量は式(4-3-1)に、オゾン注入率およびオゾン吸収率は次式にしたがって算出した²⁵⁾。

$$\text{オゾン注入率}(\text{mg O}_3/\text{l}) = \text{注入ガスオゾン濃度}(\text{mg O}_3/\text{Nl}) \times \text{ガス流量}(\text{Nl}/\text{min}) / \text{液流量}(\text{l}/\text{min}) \quad (4-3-6)$$

$$\text{オゾン吸収効率}(\%) = \text{吸収オゾン量}(\text{mg O}_3/\text{l}) / \text{オゾン注入率}(\text{mg O}_3/\text{l}) \times 100 \quad (4-3-7)$$

オゾン注入率の算出において、ガス流量は各反応槽の合計値を用いて計算し、また吸収オゾン量の算出は各反応槽ごとに吸収オゾン量を算出してこれを合計したものとした。

Run 1 の場合、オゾン注入率は一定になると予想されたが気温変化などがオゾン発生量に影響を及ぼしてオゾンガス濃度が変化したため、夜間が大きく 0 時～4 時が 37 mg/l、昼間が小さく 12 時で 34 mg/l となっていた。これに対し制御を行った Run 2 の場合は、16 時および 10 時の時点が最もオゾン注入率が小さく 32 mg/l であり、また 0 時が最もオゾン注入率が大きく 38 mg/l であった。これより、オゾン注入率は最小時に比べ、最大時で 18% 増加したことが認められた。また、吸収オゾン量は Run 1、Run 2 とともにオゾン注入率と同様に変化し、オゾン吸収効率は 71～73% であった。ただし、溶存オゾン濃度と吸収オゾン量もしくはオゾン吸収効率の間に相関は認められず、本研究の制御条件ではこれらは溶存オゾン濃度の指標として使用できないと考えられる。なお、オゾンガス濃度計の測定精度は±0.4 mg/Nl であり、注入ガスオゾン濃度が約 80 mg/Nl、排ガスオゾン濃度が 16～29 mg/Nl であったこと

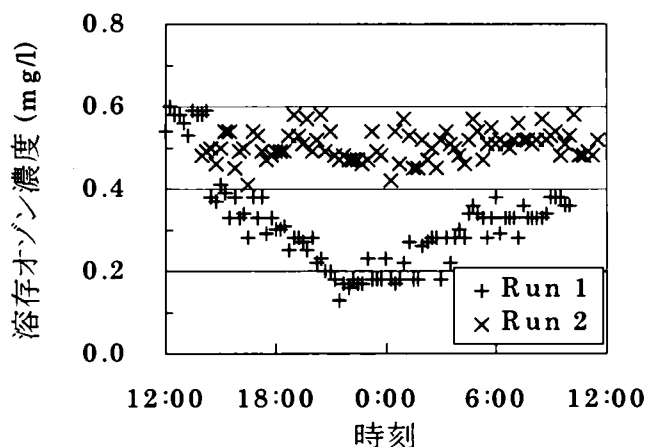


Fig. 4-3-13 溶存オゾン濃度の経時変化

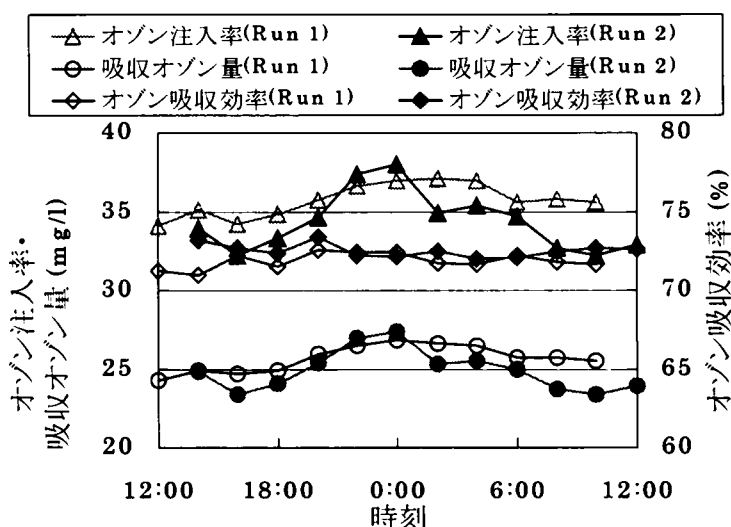


Fig. 4-3-14 オゾン注入率・吸収オゾン量の経時変化

から、これらの指標の算出において測定誤差は大きな影響を及ぼさないと考えられる。

Fig. 4-3-15 に第 1 槽および第 2 槽の排オゾンガス濃度の経時変化を示す。Run 1、2 とともに第 1 槽よりも第 2 槽の方が高いオゾン吸収効率を示した。これは、過酸化水素を添加することでオゾンの分解が促進され、オゾン吸収効率が上昇したためと考えられる。ただし、溶存オゾン濃度と排オゾンガス濃度の間に相関は認められず、排オゾンガス濃度は制御指標として不適と考えられる。

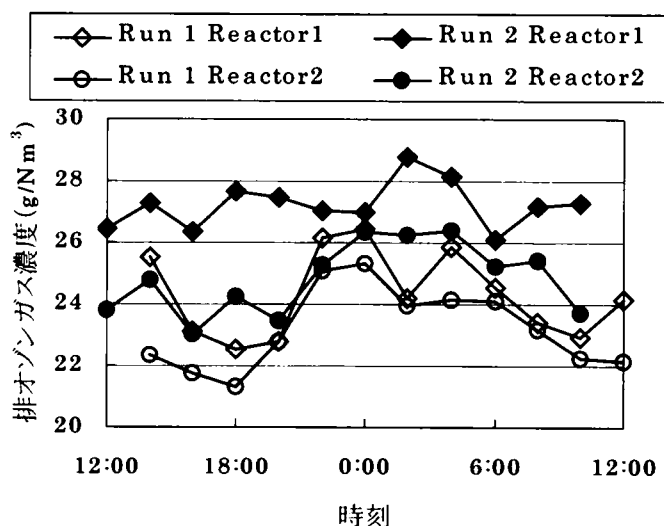


Fig. 4-3-15 排オゾンガス濃度の経時変化

また、Run 1 と Run 2 は COD・TOC で評価する限りほぼ同等の水質であったが、14 時～20 時、2 時～10 時のオゾン注入率、吸収オゾン量は Run 1 の方が高いにも関わらず、溶存オゾン濃度は Run 1 の方が低くなっていた。すなわち、COD や TOC が同等でもオゾン注入率と溶存オゾン濃度の関係は必ずしも一定にならないことが認められた。これは、本研究ではオゾン注入率に比べて非常に小さい値で溶存オゾン濃度を制御しているため、COD や TOC のように間接的な指標ではオゾン消費量との相関が低くなり、同じオゾン注入率でも溶存オゾン濃度が異なることが原因と考えられる。したがって、本研究の条件では溶存オゾン濃度の制御に TOC 濃度を用いることはできないと考えられる。

以上より、TOC や吸収オゾン量、オゾン吸収効率、排オゾンガス濃度は溶存オゾン濃度を制御する指標として用いることはできず、制御指標としては溶存オゾン濃度自体を用いることが可能かつ適切であることが明らかとなった。

3-3-3 制御の効果

TOC 除去量（凝集砂ろ過水と処理水の TOC 濃度差）の経時変化を Fig. 4-3-16 に示す。制御を行っていない Run 1 では、TOC 除去量は時間によって大きく変動しており、ろ過水の TOC 濃度が高くなる夜間ほど TOC 除去量は大きく

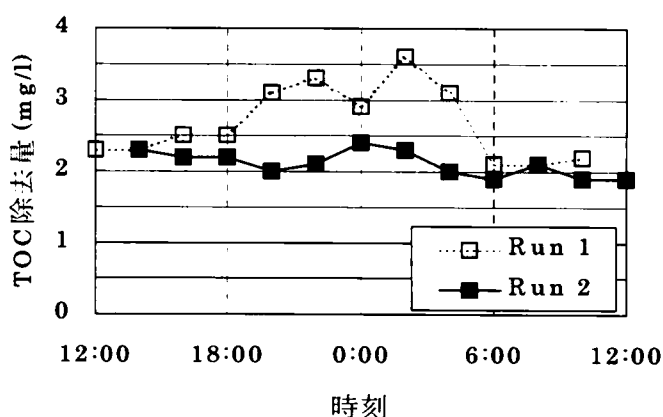


Fig. 4-3-16 TOC 除去量の経時変化

なっていた。これに対し、制御を行った Run 2 では各時間において変動が少なく、ほぼ一定の TOC 除去量を示した。したがって、過酸化水素添加量を一定とし、溶存オゾン濃度を一定になるように制御すれば TOC 除去量の変動は小さくなることが示唆された。

COD 除去量（凝集砂ろ過水と処理水の COD 濃度差）の経時変化を Fig. 4-3-17 に示す。COD_{Cr}、COD_{Mn} とも TOC の場合と同様、制御を行った Run 2 では、制御を行わなかった Run 1 よりも COD 除去量の変動が小さいことが認められた。とくに凝集砂ろ過水の COD 濃度が高くなる夜間において、Run 1 の場合は COD 除去量が大きくなるのに対し、Run 2 の場合は変動が少ない結果となっていた。

Run 1 および 2 の TOC、COD 除去量の平均値および標準偏差を Table 4-3-11 に示す。いずれの水質指標でも Run 2 の方が明らかに標準偏差が小さくなっており、溶存オゾン濃度を制御することによって TOC、COD 除去量が安定することが確認された。ただし、COD_{Mn} は他に比べて Run 1 と 2 の標準偏差の差が小さい。これは、本章 3-1-3 で示したように、促進酸化処理においては COD_{Mn} として測定されなかった難酸化性物質が酸化分解を受けて COD_{Mn} として測定される物質に変換されるため、その濃度は処理効果が高い条件で必ずしも最小にならないことが原因であると考えられる。

溶存オゾン濃度を一定に制御することにより TOC・COD 除去量が安定するのは、以下のようなことが原因であると推測される。オゾン／過酸化水素処理法では、溶存オゾンと過酸化水素が HO ラジカルの生成に関与しており、溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度を一定にすることによって、制御しない場合に比べて安定した HO ラジカル発生量が得られる。発生した HO ラジカルは、オゾンや過酸化水素、重炭酸イオン、COD 成分や自己反応を含めて様々な物質と反応するが、HO ラジカルの生成量が安定しているため、制御しない場合に比べて有機物分解に有効に作用する HO ラジカル量も安定し、COD 除去量の変動が少なくなったと考えられる。COD 除去量と TOC 除去量は必ずしも相関があるとは限らないが、上記と同様の理由により、制御しない

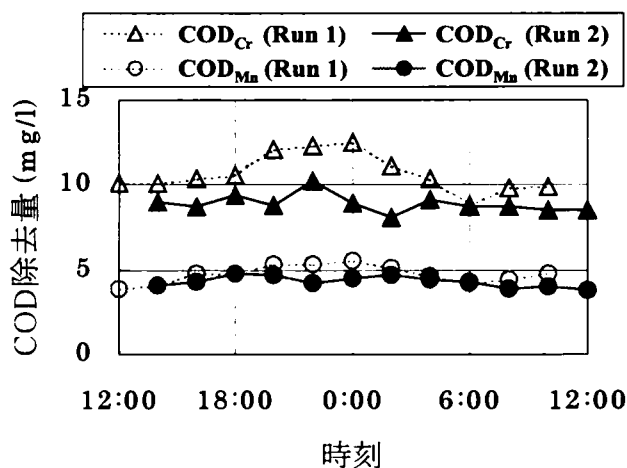


Fig. 4-3-17 COD 除去量の経時変化

Table 4-3-11 COD 除去量

	Run 1		Run 2	
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
TOC除去量	2.7	0.52	2.1	0.17
COD _{Mn} 除去量	4.7	0.51	4.3	0.33
COD _{Cr} 除去量	10.7	1.16	8.9	0.53

単位：mg/l

場合に比べ TOC 除去量の変動も少なくなったと考えられる。

処理水の過酸化水素濃度の経時変化を Fig. 4-3-18 に示す。Run 1 では Fig. 4-3-13 の溶存オゾン濃度が高い時刻ほど過酸化水素濃度は低く、溶存オゾン濃度が低い時刻ほど過酸化水素濃度が高いことが認められた。これに対し、Run 2 では変動が少なく、処理水中の過酸化水素濃度は約 0.5 mg/l であった。

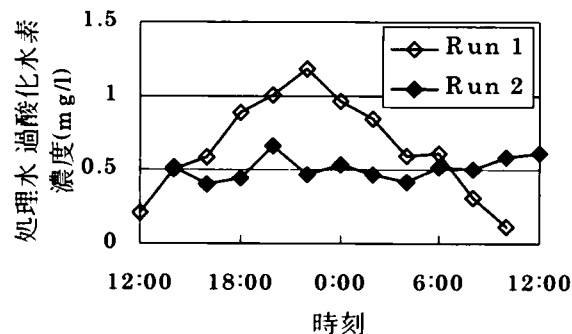


Fig. 4-3-18 処理水の過酸化水素濃度の経時変化

処理水中のオゾンと過酸化水素の濃度は相互に関連しており、オゾンが過多の場合は処理水中の溶存オゾン濃度が高くかつ過酸化水素濃度が低くなり、過酸化水素が過多の場合はその逆になる³⁾ことを考慮すると、処理水の溶存オゾン濃度は制御を行ったポイント（第2槽出口の過酸化水素添加前）での溶存オゾン濃度と同様の経時的な増減をしていたと予想される。また Run 2 における処理水中の溶存オゾン濃度は Run 1 の場合に比べて安定していると考えられ、オゾン／過酸化水素処理槽の第3・4槽で一定量のオゾン・過酸化水素が添加されていたことから、Run 2 において、第3・4槽では被処理水の濃度変化によらずオゾンと過酸化水素の濃度は経時的に安定していたと推測される。これは前述の HO ラジカルが発生量が安定していたという推論とも一致する。すなわち、第2槽出口の溶存オゾン濃度を制御することによって、第3・4槽における処理状態の経時変化を小さくできると推測される。

なお、過酸化水素は活性酸素の一種であり、残留したまま放流もしくは再利用することは問題になる場合もある。その分解時間は、本章 3-1-3 で述べたように処理水中の過酸化水素濃度によって変化することを考慮すると、処理水中の過酸化水素濃度が安定することは、後処理の必要性やその方法を評価する上でも重要である。

以上より、オゾン／過酸化水素処理法において、過酸化水素添加量を一定とし、溶存オゾン濃度を一定に制御すれば、TOC・COD 除去量、および処理水の過酸化水素濃度の変動は小さくなることが認められた。なお、溶存オゾン濃度の制御により TOC 除去量が安定することは、逆に被処理水質に応じて処理水質も変化すると解釈される。これについては、後述の 3-3-6 において考察を加える。

3-3-4 溶存オゾン濃度の影響

Fig. 4-3-16、17 から明らかなように、制御を行った Run 2 よりも、制御を行わなかった Run 1 の方が TOC・COD 除去量は大きかった。この原因を検討するため、ここでは溶存オゾンの制御濃度について検討する。

Run 1 における溶存オゾン濃度と TOC 除去量の関係を Fig. 4-3-19 に示す。溶存オゾン濃度が 0.3 mg/l よりも高い場合には TOC 除去量は小さく、溶存オゾン濃度が 0.1~0.3 mg/l の範囲内で TOC 除去量は高くなっていることが確認された。溶存オゾン濃度を 0.5 mg/l で制御した Run 2 で、水質が変動しても TOC 除去量は 1.9~2.4 mg/l であったことを考慮すると、溶存オゾン濃度に最適値が存在し、その値は本研究の条件では 0.1~0.3 mg/l の範囲内であることが示唆された。また $\Delta O_3 / \Delta TOC$ (単位 TOC 除去量当たりのオゾン消費量、式(4-3-3)参照) を算出すると、溶存オゾン濃度 0.5 mg/l の場合 10.6~12.9、同 0.3 mg/l

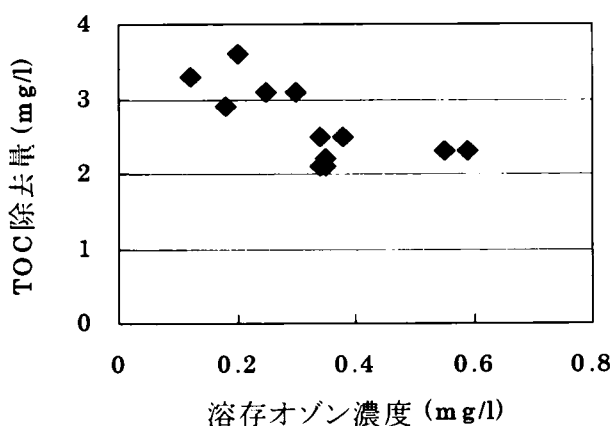


Fig. 4-3-19 溶存オゾン濃度と TOC 除去量の関係

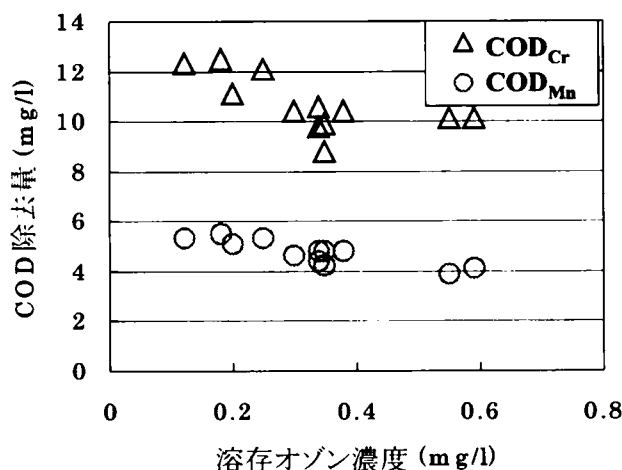


Fig. 4-3-20 溶存オゾン濃度と COD 除去量の関係

以下の場合 7.4~9.2 であり、同じオゾン注入率でも溶存オゾン濃度によって大きな差があることが認められた。

また、Run 1 における溶存オゾン濃度と COD 除去量の関係を Fig. 4-3-20 に示す。COD も TOC の場合と同様、Run 2 で COD_{Mn} 除去量が 3.8~4.8 mg/l、COD_{Cr} 除去量が 8.1~10 mg/l であることより、溶存オゾン濃度が 0.1~0.3 mg/l 程度の場合が最も効率よく処理が行われていることが認められた。

なお、本研究によって得られた溶存オゾン濃度の最適値は、その値に普遍性があるわけではなく、装置などによって異なると予想される。この理由として、過酸化水素添加量によって溶存オゾン濃度の最適値は変化すること、また下水処理水中では溶存オゾン濃度は速やかに減少するため、溶存オゾン濃度を測定するまでの時間により測定値が変わることなどが考えられる。

以上より、溶存オゾン濃度に最適値が存在することが確認され、その値は本研究の実験条件では 0.1~0.3

mg/l の範囲内であることが示唆された。

3-3-5 重炭酸イオンの処理へ与える影響

上記のように、溶存オゾン濃度の制御を行うことにより TOC・COD 除去量の変動は小さくなることが認められたが、Run 2 における TOC・COD 除去量にはまだ若干の変動がある。これは、HO ラジカルのスキャベンジャーである重炭酸イオンの影響を受けている可能性がある。そこで、重炭酸イオンの処理に与える影響を把握するため、モデルを用いて評価することとした。

第3章でも述べたように、重炭酸イオンをはじめとする様々な共存化合物や操作因子の影響を検討するためには種々のモデルが提案されているが、いずれも実際の水処理を評価するには様々な仮定を要するのみでなく、非常に複雑な計算が必要となり、ここでの検討のように有機成分が不明でその濃度も変動する実廃水処理にこれらのモデルを適用することは困難である。そこで、重炭酸イオンの影響を考慮した処理水質を予測する簡易モデルを以下のように考案し、その影響量を推測することを試みた。なお、水質指標としては TOC を用いた。

溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度が一定の系内では、HO ラジカルの発生量はほぼ一定と考えられる。発生した HO ラジカルは様々な化合物と反応するが、HO ラジカル濃度および HO ラジカルと反応する物質の濃度が大きく変化していなければ、発生した HO ラジカルのうちほぼ一定量が有機物および重炭酸イオンと反応すると考えられる。ここで簡略化するため、HO ラジカルと TOC 成分が反応して直接無機化するとし、また HO ラジカル同士および他のラジカル類との反応は考慮しないこととすると、有機物と反応する HO ラジカル、TOC、重炭酸イオンの時間 t における濃度変化はそれぞれ次式で表される。

$$\partial \text{HO}[t] / \partial t = -k_1 \text{HO}[t] \text{TOC}[t] - k_2 \text{HO}[t] \text{IC}[t] \quad (4-3-8)$$

$$\partial \text{TOC}[t] / \partial t = -k_1 \text{HO}[t] \text{TOC}[t] \quad (4-3-9)$$

$$\partial \text{IC}[t] / \partial t = k_1 \text{HO}[t] \text{TOC}[t] \quad (4-3-10)$$

$\text{HO}[t]$; 時間 t における HO ラジカルの濃度 (M)

$\text{TOC}[t]$; 時間 t における TOC 濃度 (M)

$\text{IC}[t]$; 時間 t における重炭酸イオン濃度 (M)

k_1 ; HO ラジカルと TOC 成分の反応速度定数 (1/M/s)

k_2 ; HO ラジカルと重炭酸イオンの反応速度定数 (1/M/s)

(4-3-9)式を微分し、これに(4-3-8)式を代入すると、

$$\partial^2 \text{TOC}[t] / \partial t^2 = -k_1 \text{TOC}[t] (-k_2 \text{HO}[t] \text{IC}[t] - k_1 \text{HO}[t] \text{TOC}[t]) - k_1 \text{HO}[t] \partial \text{TOC}[t] / \partial t \quad (4-3-11)$$

となる。さらに、(4-3-10)式を $\text{HO}[t]$ に関して整理し、(4-3-11)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \partial^2 \text{TOC}[t] / \partial t^2 = & -k_1 \text{TOC}[t] \{ -\partial \text{IC}[t] / \partial t - k_2 \text{IC}[t] \partial \text{IC}[t] / \partial t / (k_1 \text{TOC}[t]) \} \\ & - \partial \text{IC}[t] / \partial t \partial \text{TOC}[t] / \partial t / \text{TOC}[t] \end{aligned} \quad (4-3-12)$$

また、(4-3-9)式と(4-3-10)式の右辺は同じであることから、(4-3-12)式に $\partial \text{IC}[t] / \partial t = -\partial \text{TOC}[t] / \partial t$ 、 $\text{IC}[t] = \text{IC}_0 + (\text{TOC}_0 - \text{TOC}[t])$ を代入・整理すると次式を得る。

$$\begin{aligned} \partial^2 \text{TOC}[t] / \partial t^2 = & \partial \text{TOC}[t] / \partial t / \text{TOC}[t] \{ -k_2 (\text{IC}_0 + \text{TOC}_0) \text{TOC}[t] \\ & + (-k_1 + k_2) \text{TOC}[t]^2 + \partial \text{TOC}[t] / \partial t \} \end{aligned} \quad (4-3-13)$$

IC_0 ; 被処理水中の重炭酸イオン濃度(M)

TOC_0 ; 被処理水中の TOC 濃度(M)

(4-3-13)式は重炭酸イオン濃度、HO ラジカル濃度の時間変化を変数として含まない微分方程式であり、初期条件を設定することによって処理後の TOC 濃度を計算することが可能となる。初期条件としては、下記の2式を用いた。

$$\text{TOC}[0] = \text{TOC}_0 \quad (4-3-14)$$

$$\partial \text{TOC}[0] / \partial t = -k_1 \text{TOC}_0 \delta \quad (4-3-15)$$

δ は初期の HO ラジカル濃度に関連する数値である。したがって δ は Run 2 では一定の値となり、Run 1 では溶存オゾン濃度ごとにそれぞれ異なった値となる。ただし、モデルの仮定から明らかなように δ の絶対値は意味を持たない。また k_1 の値は、有機物と HO ラジカルの反応速度定数はほとんどが $10^6 \sim 10^{10}$ (1/M/s) の範囲内³⁰⁾であることから 10^7 (1/M/s) とし、実際のデータに合致するように δ の値を求めることとした。

以上のようにして作成したモデルに関し、その妥当性を検討するため、Run 2 の 14 時のデータに合致するような δ の値を求め、その値で Run 2 の凝集砂ろ過水の TOC・IC 濃度を(4-3-13)～(4-3-15)式に代入し、TOC 除去量を算出した。結果を Fig. 4-3-21 に示す。なお、 δ 値は 0.0014 であった。計算値は実測値の傾向をほぼ再現できていることから、本研究の条件下では上記モデルで処理水質を推測できると考えられる。

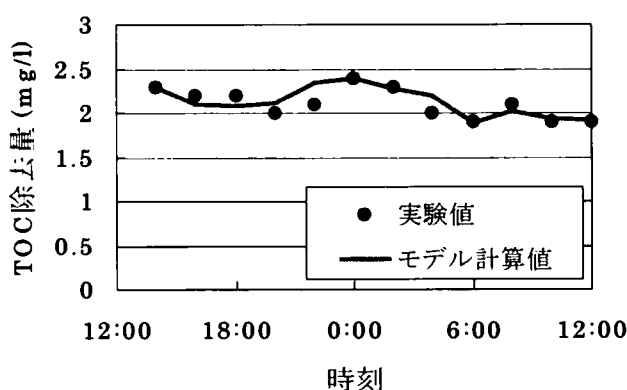


Fig. 4-3-21 TOC 除去量の実験値と計算値

そこで、本モデルを用いて Run 2 の条件時の凝集砂ろ過水の TOC・IC 濃度が TOC 除去量へ与える影響を算出した。結果を Fig. 4-3-22 に示す。なお、Run 2 における凝集砂ろ過水の TOC・IC 濃度の実測値は、それぞれ 4.8~6.2 mg/l、14~21 mg/l であった。TOC 除去量は凝集砂ろ過水の TOC・IC 濃度の両者に影響され、 2.2 ± 0.6 mg/l の範囲内となった。また凝集砂ろ過水の TOC 濃度が同等の場合、TOC 除去量は重碳酸イオンの影響によって最大 0.6 mg/l 変化すると推測された。

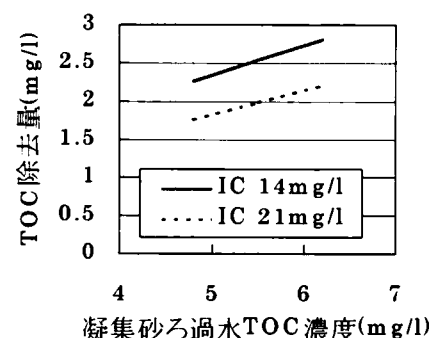


Fig. 4-3-22 凝集砂ろ過水 TOC 濃度と TOC 除去量の関係
— $\delta = 0.0014$ の場合 —

なお、上記モデルは本研究の実験条件で適用可能なことは確認できたが、TOC 成分や濃度が異なる他種廃水の処理、および他の処理・制御システムへの適用性については、実験を含めてさらに検討を行う必要がある。

3-3-6 考察

ここでは本研究で行った制御方法の効果についてさらに理解を深めることを目的とし、上記のモデルを用いて検討を行った。

本研究では溶存オゾン濃度を 0.5 mg/l に制御して実験を行ったが、前述のように溶存オゾン濃度の最適値は 0.1~0.3 mg/l と考えられ、実際にはこの範囲に制御値を設定して運転を行うことになる。その際の効果を評価するため、Run 1 において効果の高い処理が行われていたと考えられる条件、すなわち 4 時のデータを基に (4-3-15) 式の δ を 0.00218 と定め、Run 1 の各時刻における凝集砂ろ過水の TOC・IC 濃度を (4-3-13)~(4-3-15) 式に代入して処理水 TOC 濃度を算出した。結果を Fig. 4-3-23 に示す。制御を行うことにより、制御を行わない場合に比べて TOC 濃度の低い処理水が得られ、効果的な処理が可能となると考えられた。また、TOC 除去量は平均 3.0 mg/l、標準偏差 0.28 mg/l となり、Table 4-3-11 に示した Run 1 の結果と比べて高効率で安定した TOC 除去量が得られると予想された。

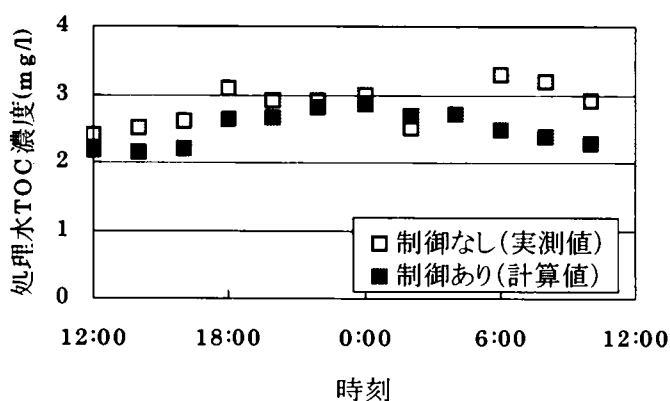


Fig. 4-3-23 Run 1 における制御効果の予測

なお、溶存オゾン濃度の制御により TOC 除去量が安定することは、逆に被処理水質に応じて処理水

質も変化すると解釈される。しかし、実際は第3章4-2-4や Fig. 4-3-22 に示したように、被処理水の TOC 濃度が大きいほど TOC 除去量も大きくなり、処理水の TOC 濃度も一定の範囲内になると考えられる。そこで、凝集砂ろ過水 TOC 濃度と処理水 TOC 濃度の関係をモデルより算出した。結果を Fig. 4-3-24 に示す。

δ が 0.00218 の場合の処理水 TOC 濃度は 1.8~3.1 mg/l、 δ が 0.0014 の場合は 2.5~4.0 mg/l になると予想され、制御を行わない (δ が変動する) 場合は処理

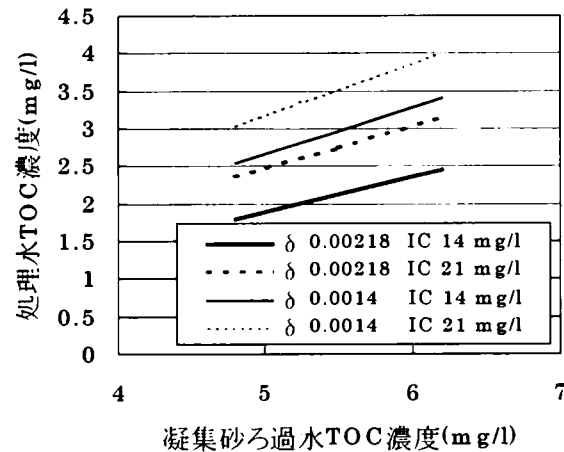


Fig. 4-3-24 凝集砂ろ過水と TOC 除去量の関係

水の TOC 濃度は 1.8~4.0 mg/l を変動すると考えられる。これより、本研究で行った制御方法で処理水 TOC の濃度を一定の範囲内に制御でき、制御を行わない場合よりも処理水質を安定させることができると考えられる。

なお、凝集砂ろ過水の TOC 濃度と IC 濃度の間に相関は認められなかったことから、本研究の制御システムでは IC 濃度の変動の影響は回避できないと予想される。ただし、Fig. 4-3-24 に示したように、処理水 TOC 濃度は一定の範囲内に制御できることから、処理水に要求される水質、被処理水の TOC・IC 濃度の変動幅を考慮し、重炭酸イオン除去システムの必要性を検討すればよい。

さらに、処理水質をより安定させることが要求される場合、本研究の制御法とは別に以下のような手法が考えられる。処理水質がもっとも安定するのは Fig. 4-3-24 における傾きが 0 の状態である。そのため手法としては、①HO ラジカルの発生量を増大させること、②被処理水の性状によって HO ラジカルの発生量を増減させること、が考えられる。ただし、①については最適に近い状態での処理が δ が 0.00218 の場合であり、その際の傾きは 0.5 であることから、現実には困難であることも考えられ、実験的に可能性を確認する必要がある。

②の手法は、次のように制御することで実現できる。被処理水中の汚濁物質濃度が高い場合はオゾン注入率が大きくても溶存オゾン濃度が低くなるため、この際には多段処理の各反応槽の溶存オゾン濃度を増加させ、かつ過酸化水素添加量も増大させて HO ラジカルの発生量を大きくして効果的な処理を行う。逆に被処理水の汚濁物質濃度が低い場合には、オゾン注入率が小さくても溶存オゾン濃度が高くなることから、多段処理の各反応槽の溶存オゾン濃度を低下させ、かつ過酸化水素添加量も減少させて酸化剤の消費を抑えて処理を行う。ただし、この手法は本章 2-3-3 に述べたように複数の制御指標を測定する機器が必要になるとともに、制

御システムが非常に複雑になると考えられる。さらに、その効果を実験的に確認する必要がある。

4. 下水処理への適用性に関する考察

4-1 オゾン／過酸化水素処理法の適用の目的

本章における検討結果より、オゾン／過酸化水素処理法を下水二次処理水の処理方法として適用する場合、その処理は色度・有機物の低減、殺菌、環境微量汚染物質の分解除去という複合的な効果を有することが明らかとなった。したがって、本処理法は下水二次処理水の処理に有効であり、とくに本研究において検討の中心としたオゾン注入率約 30 mg/l、過酸化水素添加量 1~2 mg/l の処理条件で得られた処理水質は、Table 2-2-1 の各種水質基準と比較して工業用水を除くいずれの水質指標にも適合しており、用途の広い再利用水製造技術と位置づけることができる。処理水の再利用用途としては、親水用水をはじめとし、下水二次処理水中の無機物質濃度が低い場合には工業用水にも適用できると考えられ、また急性毒性をはじめとする環境微量汚染物質の除去効果も顕著であることから、渇水時の水道原水としての利用も検討する価値があると思われる。

なお、本処理法は上記のように複合的な処理効果を有するが、実際に導入を検討する場合に期待される処理効果は、有機物の低減および環境微量汚染物質の分解除去が主になると考えられる。これは、本章 3-1 で Fig. 4-3-10 および Table 4-3-3 に示したように色度低減・殺菌効果はオゾン単独処理と大差なく、これらを主な処理目的とする場合はオゾンのみによる処理で十分な効果が得られるためである。

4-2 オゾン／過酸化水素処理法の処理効果と処理条件

以下、有機物の低減および環境微量汚染物質の分解除去を目的とした場合の処理条件について考察する。

有機物の低減を目的とする場合、被処理水質および目標となる処理水質、さらには用いる指標によっても処理条件が異なる。例えば、本研究と同等の水質を有する下水二次処理水の処理に関し、TOC 濃度で 3 mg/l 以下を処理目標とした場合、本章 3-3 の結果よりオゾン注入率 35 mg/l、過酸化水素添加量 1.1 mg/l の処理条件で溶存オゾン濃度を最適に制御することによって目標が達成される。ただし、本研究の実験装置におけるオゾン吸収効率が約 70%であり、実装置でのそれはオゾン／過酸化水素反応槽の有効水深を 4 m 以上とすることによって 90%以上になると予想されることから、実際にはオゾン注入率 27 mg/l、過酸化水素添加量 1.1 mg/l の処理条件となる。

目標となる処理水質が異なる場合には、その目標処理水質を勘案してオゾン注入率が決定される。Fig.

4-3-2 よりオゾン消費量ごとの TOC 除去量を算出すると、オゾン消費量 5 mg/l で TOC 除去量 1 mg/l、同 20 mg/l で 2 mg/l、同 50 mg/l で 2.5 mg/l であり、これらの値を基準にオゾン吸収効率を考慮してオゾン注入率を定める。ただし、本章 3-3 で明らかにしたように、処理条件を最適に制御することによってオゾン消費量 25 mg/l (オゾン注入率 35 mg/l) で TOC 除去量 3 mg/l 以上とすることも可能であり、上記の Fig. 4-3-2 より算出したオゾン消費量は十分な余裕を有していると考えられる。

COD_{Mn} の低減を目的とする場合、Fig. 4-3-4 よりオゾン注入率 25~50 mg/l で 60%、同 50~70 mg/l で 70%、同 70~100 mg/l で 80% の除去率が達成されることから、被処理水質および目標処理水質に応じてこれらの値を用いる。ただし、いずれも TOC の場合と同様に、本実験におけるオゾン吸収効率を勘案して実際のオゾン注入率を決定することになる。

また、過酸化水素はオゾン注入率に応じた添加量を選択することで最適な処理が可能になるが、Fig. 4-3-1 で示したとおり、実際上は過酸化水素添加量の最適値の変動は少なく、TOC 除去に関してはオゾン消費量に対して 5~11 wt% の範囲内である。すなわち実際の処理の場合、オゾン吸収効率を 90% とすると、過酸化水素添加量の最適値はオゾン注入率に対して 6~12 wt% の範囲内となる。したがって、この範囲で過酸化水素を添加することにより、良好な処理が可能になると考えられる。COD_{Mn} 除去に関する過酸化水素添加量の最適値は TOC に関するそれとは異なるが、Fig. 4-3-9 で明らかにしたように COD_{Cr} 除去に関する最適値と TOC 除去に関するそれとは一致することから、COD 総量の低減を目的として TOC 除去に関するそれに設定する方が実際上適切であると考えられる。

一方、環境微量汚染物質の分解除去を目的とした場合、本章 3-2 の結果より実装置における処理条件としてオゾン注入率 30 mg/l、過酸化水素添加量 2 mg/l で急性毒性、変異原性、内分泌攪乱性のいずれもが良好に低減される。一方で、オゾン注入率が低い場合には変異原性が上昇するという報告³¹⁾もあり、オゾン注入率を減少させた処理条件についてはこれら環境微量汚染物質および副生成物に関する評価を行う必要がある。

なお、下水処理水は生物処理の方式や運転方法などによって処理水質が大きく異なる。下水道統計³²⁾によれば、下水処理水は一部の極端に高い場合を除いて COD_{Mn} 濃度で 15 mg/l 以下の場合が多く、本研究で対象とした下水処理水 (平均 11.8 mg/l、Table 4-3-1 参照) は平均的な水質と考えられることから、本研究により標準的な下水処理水への適用性が確認されたと考えられる。ただし、下水処理場によっては処理水 COD_{Mn} 濃度が 30 mg/l 程度の場合もあり、また近年ディスポーザの使用を前提とした計画も多くなってきて

おり、それらの際には水中の有機物との反応によって消費されるオゾン量も増大すると予想される。したがって、処理水 COD_{Mn} 濃度が高い処理場への適用に際しては、オゾン注入率を大きく設定しなければならない場合もあると考えられ、必要なオゾン注入率を実験的に確認しなければならない。また合流式下水処理場の場合には雨天時と晴天時とでは水質が大きく異なるが、その場合の運転方法については生物処理の運転方法や処理水の用途などを考慮して決定することになる。

4-3 他の高度処理法との比較

オゾン／過酸化水素処理法と同等の効果を有する他の再利用技術としては、膜処理法、他の促進酸化処理法、およびオゾンと生物活性炭を組み合わせた方法などが考えられる。膜処理法は、本章 3-2 で述べたようにオゾン／過酸化水素処理法とは処理特性が異なるが、ランニングコストはオゾン／過酸化水素処理の方が低くなる³³⁾ため、脱塩効果を期待する場合以外はオゾン／過酸化水素処理を適用する方が有利になる。

また、他の促進酸化処理法のうち、オゾン／紫外線処理法による $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の値は 22 である³⁴⁾のに対し、本章 3-3-4 で算出したようにオゾン／過酸化水素処理法による値は 10 以下とすることも可能であり、オゾン／過酸化水素処理法の方が適用性は高いと考えられる。光触媒法では 20 mg/l のオゾン注入率で 2 mg/l の TOC を低減することが可能 ($\Delta O_3 / \Delta TOC = 10$)³⁵⁾とされているが、光触媒法は触媒の固定化などの課題を抱えているため、オゾン／過酸化水素処理法の方が現実的であると考えられる。

オゾンと生物活性炭を組み合わせた方法は、10 mg/l 程度のオゾン注入率で TOC を 6 mg/l から 3 mg/l まで低減できる ($\Delta O_3 / \Delta TOC = 3.3$)³⁶⁾とされている。これは本研究で得られた処理結果よりもオゾン消費量が少ないが、環境微量汚染物質の処理過程における挙動が明らかにされておらず、現状では一概に比較することはできない。さらに、オゾンと生物活性炭を組み合わせた方法に過酸化水素を併用することによって、オゾン注入率を大幅に低減もしくは処理効果を増大させられる可能性もあり、オゾンと生物活性炭の併用法との比較は今後さらに検討を行う必要がある。

4-4 処理システムのモデル設計

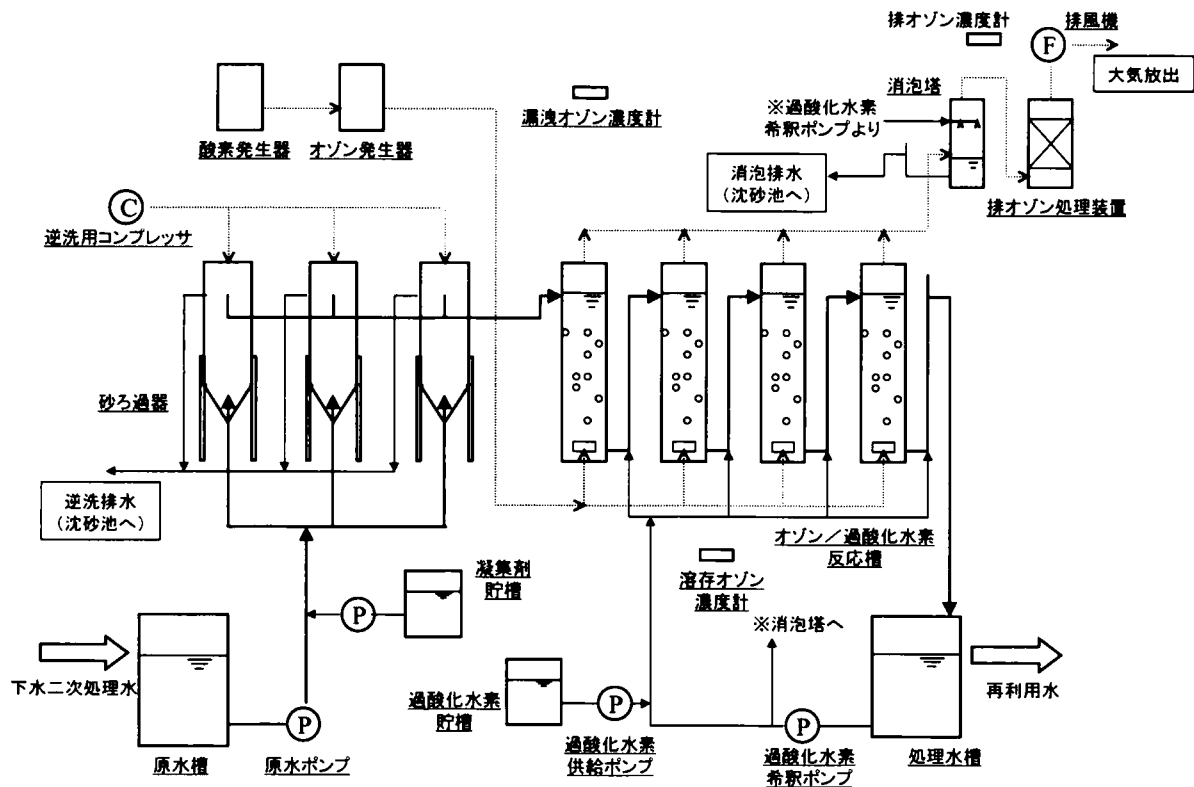
本章の検討結果を基に、下水二次処理水を処理水の再利用を目的として TOC 濃度を 3 mg/l 以下にまで処理を行う際のモデル設計例を次頁に示す。基本処理フローは本章の実験装置と同じく、凝集砂ろ過処理の後オゾン／過酸化水素処理を 4 段直列式の反応槽で行うものとした。本章の実験装置と異なるのは、過酸

§1 処理施設の概要

- (1) 施設の目的：下水二次処理水をオゾン／過酸化水素処理法にて処理し、脱色・脱臭、殺菌、有機物を低減、環境微量汚染物質を分解除去して再利用水を得ること。なお、処理水は親水用水をはじめとする様々な用途に対応可能。
- (2) 施設の概要：本施設は、砂ろ過設備、およびオゾン／過酸化水素処理設備から構成される。
- (3) 計画水量：2,500m³/日
- (4) 計画水質

	二次処理水	砂ろ過水	オゾン／過酸化水素処理水
色度（度）	30	—	<5
SS (mg/l)	20	<5	—
BOD (mg/l)	10	—	<3
TOC (mg/l)	7	6	<3

- (5) 処理フローシート



- (6) 設計諸元

砂ろ過設備	形式：移床型上向流式 凝集剤注入設備付属	ろ過速度：200m/日 PAC 注入率 1 mg-Al/l
オゾン発生装置	形式：無声放電式	原料ガス：酸素ガス
過酸化水素供給装置	形式：過酸化水素 35%溶液希釈式	
オゾン／過酸化水素反応槽	4 槽直列式 オゾン注入率：30 mg/l、過酸化水素添加量：1.1 mg/l	滞留時間：10 分以上/槽
排オゾン処理装置	形式：オゾン分解触媒式 ガス空塔速度：触媒 3.6 秒 (SV=1,000 hr ⁻¹) 特殊活性炭 2 秒以上	

§2 機器リスト

No	名称	機器仕様			kW/台	数量(予備)		備考
		形式	仕様	付属品		機器	構造	
1	原水槽	RC 造角形	6mW×6mD×5mH				1	
2	原水ポンプ	横軸渦巻ポンプ	2m ³ /分×15mH		7.5	2(1)		
3	砂ろ過器	移床式上向流型	ろ過面積 5m ²	ろ過砂		3		
4	逆洗用コンプレッサ	可搬式	0.22Nm ³ /分×0.3MPa		3.7	2(1)		
5	凝集剤貯槽	FRP 製円筒立型	2m ³			1		
6	凝集剤供給ポンプ	ダイヤフラム式ポンプ	33ml/分×0.2MPa		0.2	2(1)		
7	オゾン発生装置	無声放電式	オゾン発生量 1.6kg/時	冷却ユニット (11kW)	15.5	3(1)		消費電力
8	酸素発生器	PSA 式	0.22Nm ³ /分×0.3MPa	コンプレッサ	22	3(1)		
9	過酸化水素貯槽	アルミニウム製円筒立型	3m ³			1		
10	過酸化水素供給ポンプ	一軸ネジポンプ	5ml/分×10mH		0.06	2(1)		
11	過酸化水素希釈ポンプ	横軸渦巻ポンプ	20l/分×10mH		0.4	2(1)		消泡水ポンプ兼用
12	オゾン／過酸化水素反応槽	4 段直列式 RC 造角形	2mW×2mD×6mH×4 槽				1 式	散気装置
13	消泡装置	ステンレス製スプレー式	0.4mφ×2.5mH	消泡スプレー		2(1)		
14	排オゾン処理装置	触媒+特殊活性炭式	0.4mφ×2.0mH	ヒーター 1.1kW		2(1)		
15	排風機	片吸い込みターボファン	0.53Nm ³ /分×100mmAq		0.4	2(1)		
16	溶存オゾン濃度計	紫外線吸収式	測定範囲 0～1mg/l		100V 0.2kW	1		
17	排オゾン濃度計	紫外線吸収式	測定範囲 0～20g/Nm ³		100V 0.2kW	1		
18	漏洩オゾン濃度計	紫外線吸収式	測定範囲 0～1ppm		100V 0.2kW	1		
19	処理水槽	RC 造角形	6mW×6mD×5mH				1	

§3 運転コスト

(1) 算出条件

- ① 消費電力量：15 円/kWh、負荷率 100%
- ② 排オゾン処理費（交換頻度 1 回/年）
排オゾン処理用触媒：10,000 円/kg、特殊活性炭：2,500 円/kg
- ③ 薬剤費 過酸化水素 35%溶液：250 円/kg、ポリ塩化アルミニウム 10%溶液：35 円/kg

(2) 運転コスト

	運転コスト	
	(円/ m ³)	(万円/年)
消費電力費	15.8	1444
排オゾン処理費	0.8	69
薬剤費	1.4	132
合計	17.0	1645

化水素の注入方式(配管上で希釈して各反応槽に注入)、および消泡塔を設けたことである。下水処理の場合、オゾン処理によって発泡が認められる場合が多いため、排オゾン処理装置の保護のために消泡塔を設ける場合が多いことから、モデル設計においても消泡塔を設置することとした。

オゾン注入率は、本研究において最大 **38 mg/l** 以下で十分な処理効果が得られたこと、その際のオゾン吸収効率が約 **70%**であったこと、および実装置では有効水深を高くして **90%**以上のオゾン吸収効率を確保することから、**30 mg/l** とした。また、過酸化水素添加量は本章の制御に関する実験条件と同様に **1.1 mg/l** とした。オゾン／過酸化水素反応槽の滞留時間についても、本章の実験内容と同様に 1 槽あたり **10 分**以上とし、排オゾン処理装置はオゾン分解触媒式とした。

試算の結果、運転コストは処理水 **1 m³** あたり **17.0 円** となった。上水道の料金が **31.9～463.5 円/m³**、工業用水の料金が **14.7 円～34.03 円/m³** であること³⁷⁾を考慮すると、本処理システムの処理水は再利用水として十分なコスト競争力を有していると考えられる。また、前述のようにオゾン／過酸化水素処理法に生物活性炭処理法を併用することによって、オゾン注入率・過酸化水素添加量を低減させてさらに低い運転コストを達成できる可能性もある。

5. 結語

本章では、オゾン／過酸化水素処理法を実際の下水二次処理水に適用した場合の処理特性と実用性を明らかにすることを目的とし、処理能力 $1 \text{ m}^3/\text{hr}$ のパイロットスケールの装置を実際の流域下水道の処理場に設置して実験的検討を行った。

はじめに、オゾン／過酸化水素処理法を下水二次処理水の処理に適用した際、オゾン注入率および過酸化水素添加量が処理に大きな影響を及ぼすと考えられることから、オゾン注入率、過酸化水素添加量の処理水質に与える影響を検討した。また、併せて過酸化水素の COD 測定値に与える影響、処理水中の過酸化水素の経時的な濃度変化についても検討を行った。得られた結果は以下の通りである。

- 1) pH はオゾン／過酸化水素処理によってほとんど影響を受けず、凝集砂ろ過水で 6.8～7.2、オゾン／過酸化水素処理水で 6.8～7.3 であった。
- 2) TOC 濃度をもっとも効果的に低減できる過酸化水素添加量が存在し、オゾン注入率 25～50 mg/l の場合では 1～3 mg/l の範囲、オゾン注入率 50～100 mg/l の場合では 2～4 mg/l の範囲であった。
- 3) オゾン注入率が 25～35 mg/l の場合でも過酸化水素を最適な添加量で添加することにより、オゾン注入率 70～100 mg/l のオゾン単独処理と同等程度の 2 mg/l まで TOC を低減することができ、大幅にオゾン消費量を削減することが可能となる。
- 4) TOC の低減において、オゾン消費量が小さい場合はオゾン単独処理とオゾン／過酸化水素処理の差は小さく、オゾン消費量が大きくなるにつれてオゾン／過酸化水素処理の効果が顕著になった。
- 5) COD_{Mn} を効果的に低減する最適な過酸化水素添加量が存在し、その値は TOC の場合よりも大きくなった。
- 6) 過酸化水素添加量を 20 mg/l 以上とした場合、オゾン／過酸化水素処理水の COD_{Mn} 濃度は凝集砂ろ過処理水よりも増加した。
- 7) 過酸化水素添加量の増大とともに処理水中に残留する過酸化水素濃度は大きくなった。
- 8) オゾン注入率、水質によって処理水中の過酸化水素濃度は大きく変化した。
- 9) 過酸化水素は還元剤として作用し、 COD_{Mn} および COD_{Cr} は過酸化水素の共存によりその相当分測定値が増大した。

- 10) オゾン単独処理に比べ、オゾン／過酸化水素処理により難酸化性物質由来 COD (COD_{Cr} と COD_{Mn} の差) は効果的に低減された。
- 11) COD_{Cr} および難酸化性物質に対する過酸化水素添加量の最適範囲は TOC を効果的に低減できる範囲とほぼ一致した。
- 12) 分子量分画結果より、高分子化合物の分解低減については、凝集砂ろ過処理では効果は認められなかったが、オゾン／過酸化水素処理は大きく貢献していることが認められた。
- 13) 色度の低減に関しては、過酸化水素の添加による顕著な差は認められなかった。
- 14) TDS、硬度、全リン、マンガン、および Al は、処理前後で変化なかった。
- 15) 窒素化合物では、オゾン／過酸化水素処理では酸化作用により硝酸濃度が高くなっているが、全窒素濃度はほとんど変化なかった。
- 16) 鉄、硫酸イオン濃度はオゾン／過酸化水素処理によって若干増加した。
- 17) MBAS はオゾン／過酸化水素処理により検出限界 (0.01 mg/l) 以下にまで低減された。
- 18) オゾン注入率 5 mg/l の場合、過酸化水素を添加しても消毒効果は影響を受けなかった。

このように、パイロットスケールによるオゾン／過酸化水素処理法の処理特性を実験的に検討し、4 段処理システムを用いることによって、オゾン注入率 30 mg/l 程度、過酸化水素添加量 1~2 mg/l 程度で良好な有機物の処理が行われ、同時に脱色・殺菌などの効果も高いことが確認された。

次にオゾン／過酸化水素処理法に関し、化学反応を利用した処理において課題となる反応副生成物による二次汚染の問題や、生殖阻害・変異原性の発現などに代表される環境微量汚染物質の低減効果について明らかにするため、毒性や変異原性、生殖阻害などを相対的に評価するスクリーニング手法として有効であると考えられるバイオアッセイによる評価を行った。なお、オゾン／過酸化水素処理法の位置付けを明らかにするため、膜処理法についても同時に評価して比較検討した。具体的には下水二次処理水に関し、凝集砂ろ過処理、MF 膜処理、RO 膜処理およびオゾン／過酸化水素処理を施し、その処理水について Microtox test、Ames test、umu test、rec-assay、ELISA および yeast estrogen screen 法を適用して評価を行った。得られた結果をまとめると、以下のようになる。

- 1) BOD、COD、KMnO₄ 消費量、TOC 等の被酸化性物質および有機物に関する指標では、RO 膜処理水が最も低減効果が高かった。

- 2) 無機物に関しては、RO 膜処理では低減されたが、その他の処理ではほとんど除去されていなかった。
- 3) MF 膜処理よりもオゾン／過酸化水素処理の方が有機物の低減効果は高いと考えられた。
- 4) THMFP および TOXFP はオゾン／過酸化水素処理水が最も低減されていた。
- 5) Microtox test の評価結果より、凝集砂ろ過処理・MF 膜処理では急性毒性の低減効果は低く、RO 膜処理、オゾン／過酸化水素処理では急性毒性は大きく低減された。
- 6) Ames test では、いずれの処理水においても増殖阻害や殺菌作用は認められなかった。
- 7) umu test では、下水二次処理水、凝集砂ろ過処理水、および MF 膜処理水についてはほぼ同程度の変異原性を有し、RO 膜処理水、オゾン／過酸化水素処理水はそれらに比べて変異原性が大きく低減される結果が得られた。
- 8) umu test ではオゾン／過酸化水素処理が最も変異原性を低減する効果が高いことが認められた。
- 9) rec-assay により、いずれの処理水も変異原性に関しては陰性もしくは逆転という判定結果となった。
- 10) rec-assay により、急性毒性は、凝集砂ろ過処理、RO 膜処理およびオゾン／過酸化水素処理で毒性が低減されており、MF 膜ろ過ではほとんど低減されていない結果となった。
- 11) ELISA の結果より、凝集砂ろ過、MF 膜処理では 17β -estradiol の除去率は低く、RO 膜処理およびオゾン／過酸化水素処理では大きく低減されており、とくにオゾン／過酸化水素処理では検出限界 (17β -estradiol 換算で 0.05 ng/l) 以下となっていた。
- 12) yeast estrogen screen 法の結果より、女性ホルモン様物質は、凝集砂ろ過処理水では約 35%の除去が行われたが MF 膜処理では除去されておらず、RO 膜処理水およびオゾン／過酸化水素処理水では、それぞれ 78～97%、98～99%の除去が行われていた。

このように、オゾン／過酸化水素処理法は、急性毒性・変異原性・内分泌攪乱性のいずれも非常に低減効果が高く、環境微量汚染物質の除去に有効な手法であるとともに、副生成物が問題になる可能性も低いことが確認された。膜処理法と比較しても、MF 膜よりも優れていることはもちろんのこと、環境微量汚染物質の低減効果は RO 膜処理と同等もしくはそれ以上の性能を有することが明らかとなった。

またオゾン／過酸化水素処理法における水質変動に対する制御手法として、過酸化水素添加量を固定して溶存オゾン濃度を一定化する制御方法とその効果を検討することを目的とし、制御の有無による処理特性、および処理効果に影響を及ぼす溶存オゾン濃度、重炭酸イオン濃度の影響を、実際の下水二次処理水をパイロッ

トスケールで処理した場合について検討した。結果を要約すると、以下の通りである。

- 1) 制御指標として溶存オゾン濃度を用いることが可能でかつ適切であった。
- 2) 溶存オゾン濃度を一定に制御することにより、TOC・COD 除去量、および処理水の過酸化水素濃度の変動が小さくなり、処理水質を一定の範囲内に制御できると考えられた。
- 3) 溶存オゾン濃度の制御値に最適値が存在し、その値は $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/l}$ の範囲内であった。
- 4) 制御を行わない場合は処理水の TOC 濃度は $1.8 \sim 4.0 \text{ mg/l}$ の範囲内を流動するが、本研究で用いた制御を行うことによって処理水の TOC 濃度は $1.8 \sim 3.1 \text{ mg/l}$ の範囲内に制御できると予想された。
- 5) モデル計算より、重炭酸イオン濃度が 14 mg/l から 21 mg/l に増加する影響で、TOC 除去量は最大 0.6 mg/l 低下すると予想された。

このように、過酸化水素添加量を固定し、溶存オゾン濃度を一定化する制御を行うことで、オゾン／過酸化水素処理法の処理水質を一定の範囲内に制御できることが明らかとなった。また実験的に溶存オゾン濃度に最適値が存在すること、およびスカベンジャーである重炭酸イオンの影響を簡易モデルで推測できることを示したが、これは実用上非常に重要な事項であり、これらの知見を総合することによって安定した廃水処理が可能になると考えられる。

最後に、上記の結果からオゾン／過酸化水素処理法の下水処理への適用性に関して考察した。内容を要約すると、以下のようになる。

- 1) オゾン／過酸化水素処理法は複合的な効果を有し、用途の広い再利用水製造技術と位置づけることができるが、実際に導入を検討する場合に期待される処理効果は有機物の低減および環境微量汚染物質の分解除去が主になる。
- 2) 下水二次処理水の処理に関し、TOC 濃度で 3 mg/l 以下を処理目標とした場合、オゾン注入率 30 mg/l 、過酸化水素添加量 1.1 mg/l の処理条件になる。
- 3) オゾン注入率を減少させた処理条件では、環境微量汚染物質および副生成物に関する評価を行う必要がある。
- 4) 本研究により標準的な下水処理水への適用性が確認されたと考えられるが、処理水 COD_{Mn} 濃度が高い処理場への適用に際しては、必要なオゾン注入率を実験的に確認しなければならない。
- 5) 膜処理法はランニングコストがオゾン／過酸化水素処理法よりも高く、脱塩効果を期待する場合以外は

オゾン／過酸化水素処理を適用する方が有利になる。

- 6) 促進酸化処理法の中ではオゾン／過酸化水素処理法が最も効率が高く、現実的であると考えられる。
- 7) オゾンと生物活性炭の併用法との比較は今後さらに検討を行う必要がある。
- 8) モデル設計を行った結果、運転コストは処理水 1 m³ あたり 17.0 円となり、再利用水として十分なコスト競争力を有していると考えられる。

したがって、オゾン／過酸化水素処理法は、下水二次処理水中の有機物低減および環境微量汚染物質の除去を目的とした処理として、現状で最も効果的かつ現実的な処理法であると考えることができた。

以上、本章においてはオゾン／過酸化水素処理法の下水二次処理水への適用性に関して検討を行い、本法は複合的な処理効果を有し、環境微量汚染物質の低減効果も高いこと、また制御を行うことによって安定した処理が可能になることが明らかとなった。これらの結果から考察し、下水二次処理水中の有機物低減および環境微量汚染物質の除去を目的とした処理として、現状で最も効果的かつ現実的な処理法であると考えることができた。さらに、今後重要と考えられる研究課題としては、以下の事項が挙げられる。

- 1) さらに消費エネルギーの低い処理プロセスとしての確立、すなわち生物活性炭処理法など、生物処理法との併用による処理システムの確立とその効果の確認
- 2) 処理水中の活性酸素種などの影響の評価

第4章 参考文献

- 1) 越後信哉、小坂浩司、山田春美、松井三郎、宍田健一(1998)オゾン／過酸化水素処理における水質の最適化酸化水素添加量への影響、水環境学会誌、21(7)、pp.444-449
- 2) 日本化学会編(1990)活性酸素種の化学、季刊化学総説 No.7、pp.13-15、学会出版センター
- 3) 宗宮功編(1993)新版オゾン利用の新技术、pp.78-86、三秀書房
- 4) Baga,A.N., Jhonson,G.B., Nazhat,N.B., Saadalla-Nazhat,R.A.(1988) A Simple Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide at Low Concentrations in Aqueous Solution, *Analytica Chemica Acta*, 204, pp.349-353
- 5) 建設省都市局下水道部・厚生省生活衛生局水道環境部監修(1997)下水試験方法 1997 年版、(社)日本下水道協会

- 6) 内海英雄 (1996) バイオアッセイの新しい流れ、水環境学会誌、19(10)、pp.758-763
- 7) 松井三郎、井手慎司監修、デービス.L.フォード編集(1996)環境毒性削減：評価と制御、生物多様性のための地球環境技術、p.52、環境技術研究協会
- 8) 大迫政浩、田所正晴他(1997)廃棄物埋立処分場における有害性モニタリングへの生物学的アプローチ—埋立管理とモニタリング(2)—、用水と廃水、39(9)、pp.805-819
- 9) 竹内準一、玉本博之、川村吉晴、玉須弘(1997)下水処理水等の衛生学的調査—海洋性発光細菌を用いた下水処理水の評価の検討—、東京都下水道局技術調査年報、pp.235-242
- 10) Bulich A. A., Greene M. W. and Isenberg D. L.(1981)Reliability of the Bacterial Luminescence Assay for Determination of the Toxicity of Pure Compounds and Complex Effluents. In: *Proc. of 4th conference of Aquat. Toxicol. And Hazard Asses., Philadelphia, PA.* Branson D. R. and Dickson (eds.), pp.338-347
- 11) 土木学会衛生工学委員会編(1993)環境微生物工学研究法、pp.359-362、技法堂出版
- 12) OECD (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT)
(1993)OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS, Vol.2, 471, “Genetic Toxicology : *Salmonella typhimurium*, Reverse Mutation Assay”, pp.1-5
- 13) 17)の pp.363-366
- 14) 小田美光(1991)続医薬器の開発第 11 巻、医薬品の変異原性・遺伝毒性、pp.30-43、広川書店
- 15) ISO(1998)Water Quality - Determination of Genotoxicity of Water and Waste Water Using the *umutest*, Draft International Standard ISO/DIS 13829
- 16) Miller,J.H.(1972)Experiments in Molecular Genetics, Cold Spring Harbor Laboratory, pp.352-355
- 17) 17)の pp.367-370
- 18) MATSUI,S.(1980)Evaluation of a *Bacillus Subtilis* Rec-Assay for the Detection of Mutagens Which May Occur in Water Environments, Water Research, Vol.14, pp.1613-1619
- 19) 松井三郎、滝上英孝、松田知成(1997)新しい枯草菌 Rec-assay を用いた環境水の遺伝子損傷測定法講習会資料、環境技術研究協会生物利用新技術研究部会主催
- 20) 滝上英孝 (1998) Toxicological Risk Assessment of Environmental Waters Using Bioassays, 京都大学博士論文

- 21) 滝上英孝、山本裕史、松井三郎(1995)下水処理場内での枯草菌 Rec-assay を用いた DNA 損傷物質の消長に関する検討、土木学会第 50 回年次学術講演会講演要旨集、第 2 部(B)、pp.998-999
- 22) Assay design, inc.(1997)17 β Estradiol Enzyme Immunoassay Kit 説明書
- 23) Tijssen P. (1989) *Practice and Theory of Enzyme Immunoassays*, Elsevier, Amsterdam
- 24) Routledge, E.J., Sumpter, J.P. (1996) Estrogenic Activity of Surfactants and Some of Their Degradation Products Assessed Using Recombinant Yeast Screen, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(3), pp.241-248
- 25) 3)の p.11
- 26) Buxton,G.V., Greenstock,C.L., Helman,W.P., Ross,A.B.(1988) Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O⁻) in Aqueous Solution, *J. Phys.Chem. Ref. Data*, 17(2), pp.513-886
- 27) Yao, D.C.C., Haag,W.R., Mill,T.(1992) Kinetic Features of Advanced Oxidation Processes for Treating Aqueous Chemical Mixtures, *Proceedings of the 2nd International Symposium Chemical Oxidation*, pp.112-139
- 28) 藤田正一監訳(1991)毒性学入門、技報堂出版
- 29) 菊池幹夫(1993)界面活性剤の生分解性および水生生物に対する毒性、水環境学会誌、16(5)、pp.302-307
- 30) 川合真一郎、山本義和(1993)明日の環境と人間、化学同人
- 31) 田中勝、松沢裕、井上雄三、大迫政浩、渡辺征夫(1997)ごみ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究、平成 6 年度国立試験研究機関公害防止等試験研究成果報告書、pp.10-1-10-27
- 32) (社) 日本下水道協会(1998)平成 8 年度版下水道統計 行政編
- 33) 宍田健一、煙崎正之、奥田正彦、春木裕人(1999) 下水再利用のための処理技術の特性比較ー促進酸化処理法と膜処理法ー、第 7 回北海道大学衛生工学シンポジウム講演要旨集、pp.242-247
- 34) 河野孝、島田豊、中本靖二(1998)オゾン／紫外線併用処理プロセスによる下水二次処理水の高度処理、第 7 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.149-152
- 35) 野口寛、加賀美理恵、久住美代子、佐藤茂雄(1998)オゾンと二酸化チタンを組み合わせた水質浄化方法ー水質浄化に必要なエネルギーの評価ー、第 7 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.141-144
- 36) 堺好雄、大庭真治、吉崎耕大、品部和宏(1998)オゾン・生物活性炭システムによる難分解性有機物の高

度除去、下水道協会誌、**35(432)**、pp.157-173

- 37) エンジニアリング振興協会(1997)平成 8 年度 排水の再利用のための高度水処理技術の開発実証試験報告書、pp.付-1-14

第5章 廃棄物最終処分場浸出水への適用性の検討

1. 概論

廃棄物最終処分場には様々な廃棄物が搬入されており、そのため処分場の浸出水には種々の化学物質が微量に含有されている可能性がある。浸出水中に含有される危険性のある環境微量汚染物質のうち、無機物は放流水基準もしくは要監視項目として厳しい基準が設けられているものが多いが、有機物は様々な種類の化合物が存在する可能性がある。その中には一部の有機塩素系化合物のように既に規制項目として設定されているものもあれば、プラスチック添加剤であるリン酸エステル類など、現状では規制対象とはなっていないが環境や人体への影響が危惧されている化合物もある。それらは人体に対して有害な影響をもたらす危険性もあるが、従来の処理方法では必ずしも除去されておらず、浸出水をさらに高度に処理することが望まれている。

さらに、ダイオキシン類は大きな社会問題となっており、高濃度で含有している焼却飛灰などが廃棄物最終処分場に持ち込まれていたことから、ダイオキシン類が極微量ながらも浸出水中に溶出している可能性は否定できず、また処分場によっては溶出している¹⁾との報告もある。ダイオキシン類は動植物体内で濃縮・蓄積効果があるため極微量濃度でも問題視されることから、廃棄物最終処分場からのダイオキシン類の溶出は住民レベルでも懸念されている問題である。したがって、新規最終処分場用地の確保や周辺環境への影響の低減という観点からも、ダイオキシン類をはじめとする環境微量有機汚染物質の分解技術は重要と考えられる。

浸出水中の環境微量有機汚染物質の除去方法としては、膜処理法や活性炭吸着法などが考えられるが、これらは濃縮廃水や汚染された吸着材、汚泥などの二次廃棄物を発生するという問題点がある。これに対し、二次廃棄物の発生がなく、かつ微量の有機物を分解除去することが可能な促進酸化処理法が、環境微量有機汚染物質対策として有望視されている。実際、ヨーロッパでは1995年末までに少なくとも60カ所の最終処分場において促進酸化処理装置が稼働しており²⁾、また国内でもオゾン／紫外線法を中心にダイオキシン類分解装置として導入が進められつつある。ただし、日本の廃棄物最終処分場浸出水は直接埋立の多いヨーロッパの浸出水質とは大きく異なる。日本の浸出水に対する各促進酸化処理法の比較^{3,4)}は一部報告されているものの、その操作条件や適用性に関する検討はほとんどなされていないのが現状である。

さらにダイオキシン類の処理については、オゾン／紫外線処理法に関する検討⁵⁾や高pH下でのオゾン処

理に関する検討⁶⁾は報告されているが、オゾン／過酸化水素処理法に関する報告は少ない。また、オゾン／紫外線処理法では処理条件によって、ダイオキシン類の毒性等価濃度が増加する場合もあること⁷⁾が報告されている。以上のような事項を考慮すると、オゾン／過酸化水素処理法は、各種水質指標やダイオキシン類を含む環境微量有機汚染物質の分解能に関してオゾン／紫外線処理法と比較することにより、廃棄物最終処分場浸出水処理技術としての適用性を検討することが重要である。

そこで本章では、オゾン／過酸化水素処理法の廃棄物最終処分場浸出水処理への適用性を明らかにすることを目的とし、以下の検討を行った。まず、オゾン／過酸化水素処理法と、オゾン／紫外線処理法、過酸化水素／紫外線処理法について、実際の浸出水を用いて基本的な処理特性を把握し、各方法を比較検討することを試みた。さらに、現在最も問題視されているダイオキシン類のオゾン／過酸化水素処理法による分解能について実験的に検討した。そしてこれらの結果からオゾン／過酸化水素処理法の廃棄物最終処分場浸出水処理への適用性について考察した。

ただし、オゾン／過酸化水素処理法は溶存オゾン濃度が確保されることが必要になるため、オゾンと反応する物質が大量に含まれている廃水、すなわち高濃度廃水には適用が困難であると考えられる。したがって本章においては、廃棄物最終処分場浸出水を生物処理した水に対し、高度処理を行うことを前提に評価を行った。すなわち、廃棄物最終処分場浸出水を生物・凝集沈殿・砂ろ過した処理水、およびこれに相当すると考えられるモデル廃水を用いて検討を行った。

2. 実験方法

2-1 各促進酸化法による処理特性の比較

日本国内の浸出水に対する各促進酸化処理法の処理特性を比較検討することを目的とし、現状で運転が容易で実現性が高いと考えられるオゾン／過酸化水素処理法、オゾン／紫外線処理法、および過酸化水素／紫外線処理法について検討を行った。なお、促進酸化処理法に期待される処理効果としては、COD、TOC、BOD などの有機物の分解・低減、脱色、脱臭、殺菌、および環境微量有機汚染物質（以下、微量汚染物質と記す）の分解除去が挙げられる。これらの効果のうち、とくに浸出水処理という観点から、有機物の分解・低減、脱色に関する検討、および微量汚染物質の分解除去に関する検討の2種を行った。

2-1-1 実験装置

検討対象とした促進酸化処理法は、いずれの場合も HO ラジカルのスキャベンジャーであるオゾンもしくは過酸化水素を被処理水中に含有する。第2章第1節でも述べたように、オゾンおよび過酸化水素は、濃度が高すぎても低すぎても HO ラジカルを水中の汚濁物質の酸化分解に有効に利用することが難しくなるため、被処理水中のオゾンおよび過酸化水素濃度を一定の範囲内に制御することが重要になる。

このためには、各酸化剤を分割添加する、もしくは被処理水を循環して酸化剤を連続的に添加することが簡便である。ただし、紫外線併用法の場合には、紫外線照射槽を複数設けるのは装置が複雑化して現実的ではなく、循環方式とすることが妥当と考えられる。一方、オゾン／過酸化水素処理法については第3章で述べたように、多段反応槽を用い、各段にてオゾンおよび過酸化水素を注入する装置を用いることが有効であると考えられる。

以上より、オゾン／過酸化水素処理法については複数段の反応槽を有する装置とし、また紫外線併用法については循環方式として処理テストを行うこととした。すなわち、オゾン／過酸化水素処理法は Fig. 5-2-1 に示す4段直列の反応槽を有する装置を、またオゾン／紫外線処理法、過酸化水素／紫外線処理法は Fig. 5-2-2 に示すセミバッチ方式の反応装置をそれぞれ用いて実験を行った。

1) オゾン／過酸化水素処理法

Fig. 5-2-1 は、各反応カラムにおいてオゾンガスを被処理水に接触させてオゾンを溶解させ、その後過酸

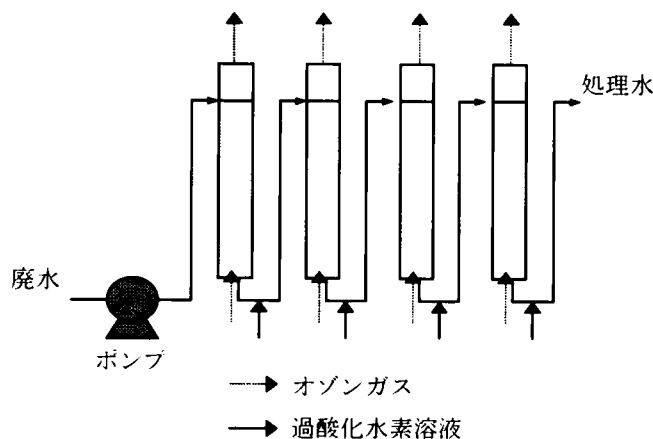


Fig. 5-2-1 多段処理システム概念図

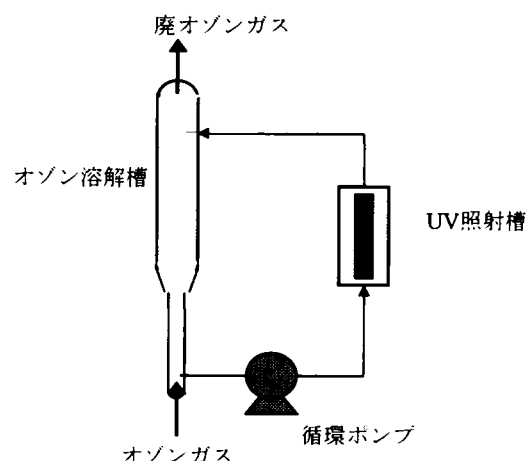


Fig. 5-2-2 セミバッチ反応装置概念図

化水素を添加して処理する工程を4段連ねたものである。オゾン／過酸化水素処理法では、HO ラジカルの発生に關与するオゾンは溶存しているオゾンであり、溶存オゾン濃度を確保しなければHO ラジカルを効果的に発生させることはできないこと、およびオゾン単独処理により酸化分解される化合物はオゾン単独により処理した方が有利になること³⁾を考慮し、オゾンを接触させた後に過酸化水素添加を行うというシステムを採用した。オゾンはPSA 酸素発生器（小島製作所製、MOX-4）により発生させた酸素ガスをオゾン発生器（小島製作所製）にてオゾンガスとし、実験装置に供給した。オゾンガスは4段の反応槽に散気管を介して均等に注入した。また、過酸化水素は濃度 30%の市販薬（和光純薬製）を純水により 5000 倍希釈し、ローラーポンプにより4段の反応槽に均等に添加した。被処理水は流量を 28 ml/min とし、各反応槽における滞留時間は約 10 分、総処理時間は 40 分とした。各反応槽の有効水深は 90 cm、反応槽の内径は 2 cm であった。なお、オゾンガス濃度は 20 g/Nm³で実験を行った。

2) オゾン／紫外線処理法

Fig. 5-2-2 は実験開始時に被処理水を装置内へ全量導入し、ポンプを稼働させて被処理水を循環させる装置である。ポンプの循環流量は 3.3 l/min、充填水量は 1.8 lとした。使用した紫外線ランプは低圧水銀ランプ（日本フオトサイエンス製、AY-19、185nm の紫外線を発しないもの）であり、消費電力は 11W であった。また、紫外線照射槽は外部をステンレスで遮光したもので照射部は石英製であり、容量 120 ml、光路長 7 mm のものを使用した。

オゾン／紫外線処理法の場合には、酸素ポンプより供給される高純度酸素ガス（99.99 %）を原料としてオゾン発生器（三菱電機製、OS-1）でオゾンガスとし、散気管を介して曝気しながら処理を行った。オゾン

ガス濃度は 20 g/Nm³とした。

3) 過酸化水素／紫外線処理法

過酸化水素／紫外線処理法の場合には、Fig. 5-2-2 の装置を用い、初期に所定量の過酸化水素を添加した。なお、予備実験によれば過酸化水素を初期に投入した場合と、処理中に連続的に添加した場合では処理効果に大きな差は認められなかった。

2-1-2 被処理水



被処理水としては、一般廃棄物最終処分場浸出水を生物処理・凝集沈殿処理・砂ろ過処理した液を用い、これを直接実験に供した。被処理水の性状を Table 5-2-1 に示す。砂ろ過処理液を被処理水としたのは、SS 濃度が高い場合はオゾンが無為に消費されてオゾン注入率が増大すること、および紫外線が SS に遮蔽されて十分な効果が発揮されなくなることを防止することを意図したためである。

Table 5-2-1 被処理水質

BOD	3 mg/l
COD _{Mn}	23 mg/l
COD _{Cr}	59 mg/l
TOC	19 mg/l
色度	30

なお微量汚染物質の分解能に関する実験の際には、上記の被処理水に微量汚染物質を添加して実験を行った。具体的には、リン酸トリス (2-クロロエチル) (以下、TCEP と記す)、テトラクロロエチレン (以下 PCE と記す)、*p*-ジクロロベンゼン (以下 *p*-DCB と記す)、およびベンゼンを微量汚染物質とし、これらをメタノールに溶解した後前記の砂ろ過水に添加して調製した液を被処理水とした。微量汚染物質として用いた各物質の構造式およびオゾン、HO ラジカルとの反応速度定数を Table 5-2-2⁸⁻¹⁰⁾に示す。これらの有機物

Table 5-2-2 実験に用いた微量汚染物質⁸⁻¹⁰⁾

化合物名	構造式	反応速度定数 (1/M/s)	
		O ₃ との反応	HO ラジカルとの反応
Tris(2-chloroethyl)phosphate	(Cl-CH ₂ CH ₂ O) ₃ PO	—	—
Tetrachloroethylene	Cl ₂ C=CCl ₂	1 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁹
<i>p</i> -Dichlorobenzene	Cl  Cl	0.57 ± 0.05 (meta)	4 × 10 ⁹
Benzene		2	6 × 10 ⁹

を微量汚染物質として選定したのは、TCEP についてはオゾン単独では分解できないが促進酸化処理により分解されることが実験的に示されていること¹⁰⁾、PCE、*p*-DCB、ベンゼンに関しては、広く用いられている一般的な微量汚染物質であること、およびいずれもその毒性が懸念される化合物であることを考慮したためである。また被処理水中の濃度は TCEP では各処理法の差が見やすいよう比較的高濃度に、その他は排出基準・環境基準程度となるよう調製した。調製後の被処理水中の濃度は、TCEP が 340 μ g/l、PCE が 50 μ g/l、*p*-DCB が 30 μ g/l、およびベンゼンが 130 μ g/l であった。

2-1-3 実験条件

オゾン／過酸化水素処理法ではオゾン注入率 30～65 mg/l、過酸化水素添加量 0～15 mg/l としてこれらの処理水質に与える影響に関して検討を行った。過酸化水素／紫外線処理法では過酸化水素添加量 0～20 mg/l とし、処理時間の水質に与える影響について検討した。オゾン／紫外線処理法では、時間あたりのオゾン注入率を 1.5 mg-O₃/l/min とし、処理時間の水質に与える影響について検討を行った。なお、オゾン注入率 30 mg/l は処理時間 20 分、60 mg/l は同 40 分に相当する。

また、予備実験として Fig. 5-2-1、5-2-2 にそれぞれ示す装置において、被処理水として微量汚染物質分解能の評価実験用の調製液を用い

たオゾン単独処理実験を行った。

その結果を Fig. 5-2-3 に示す。

これより、処理水の COD_{Mn}、

TOC は大差なく、COD や TOC

で比較する場合はそれぞれの装

置による差は少ないことが認め

られた。

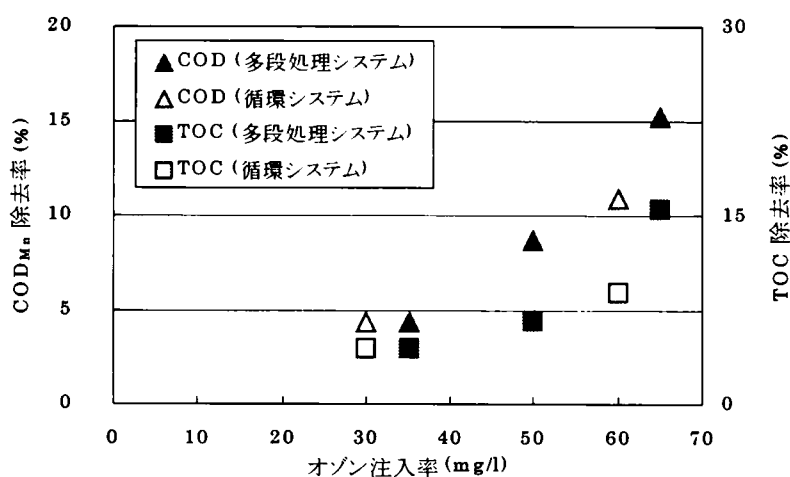


Fig. 5-2-3 オゾン単独処理実験結果

2-1-4 分析項目および方法

有機物の分解・低減に関する実験では、COD_{Mn}、COD_{Cr}、BOD、TOC、および色度について分析を行った。分析方法は JIS-K0102 に準拠した。

また、微量汚染物質に関する分析条件を Table 5-2-3 に示す。微量汚染物質分析の前処理は以下のように

Table 5-2-3 微量汚染物質分析方法

	Tris(2-chloroethyle) phosphate	Tetrachloroethylene	p-Dichlorobenzene	Benzene
使用分析器	GC-MS GC: Shimadzu GC-17A MS: Shimadzu QP-5000			
使用カラム	J&W DB-1 長さ 30m 径 0.32mm	J&W DB-624 長さ 60m 径 0.32mm		
カラム温度	50℃ (2min) ↓ (15℃/min) 100℃ ↓ (8℃/min) 245℃ (3min)	40℃ (1min) ↓ (12℃/min) 100℃ ↓ (6℃/min) 180℃ (3min) ↓ (30℃/min) 200℃ (11min)		
キャリアガス	ヘリウムガス			
インジェクション 温度	250℃	150℃(トランスファーライン温度)		
インターフェイス 温度	250℃	230℃		

して行った。TCEP はベンゼンを用いて溶媒抽出を行い、これを 10 倍に濃縮した液を GC-MS において分析した。その他の微量汚染物質は、試料水をバイアルに封入して 60℃に加熱して 30 分経過後、ヘッドスペースガスを GC-MS に供することにより分析を行った。

オゾンガス濃度は紫外吸収式オゾンガス濃度計（荏原実業製）で測定した。なお溶存オゾン濃度は、本実験で用いた処理水中では速やかに消費され、誤差が非常に大きくなると考えられたために測定を行わなかった。また、処理水中の過酸化水素濃度については、過酸化水素／紫外線処理法以外は測定を行わなかった。

2-2 ダイオキシン類の分解能

オゾン／過酸化水素処理法によるダイオキシン類の分解能を明らかにすることを目的とし、分解効果を実験的に検討した。はじめにモデル廃水を用いたダイオキシン類分解実験を行ってオゾン注入率および過酸化水素添加量の影響を検討、処理特性を抽出し、その後実際の浸出水を用いてダイオキシン類の分解能を確認した。また、被処理水中のダイオキシン類濃度が処理に与える影響についても検討を加えた。

2-2-1 実験装置

実験は Fig. 5-2-1 に示した装置を用いた。過酸化水素は濃度 30%の市販薬（和光純薬製）を純水により希

釈して 30～40 mg/l に調製し、ローラーポンプにより 4 段の反応槽に均等に添加した。

2-2-2 被処理水

実験は前述のように、モデル廃水および実際の浸出水を用いたダイオキシン類分解実験を行った。ダイオキシン類は、濃縮液を実験時に被処理水に添加して実験に供す

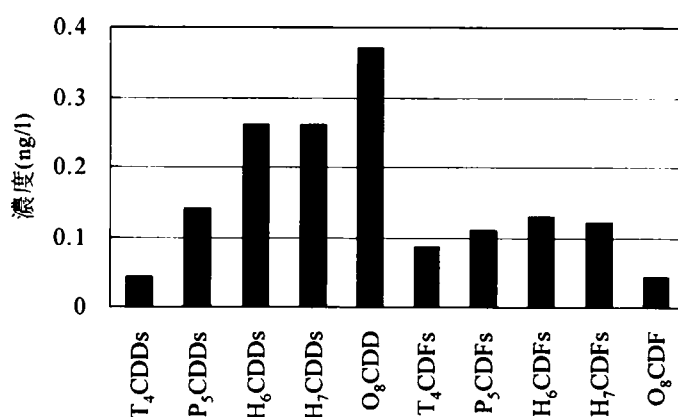


Fig. 5-2-4 被処理水のダイオキシン類濃度プロファイル

ることとした。用いたダイオキシン類濃縮液は飛灰より抽出したもので、メタノールを溶媒とした 8 ng-TEQ/ml の液である。ダイオキシン類濃縮液を添加した、モデル廃水のダイオキシン類濃度プロファイルを Fig. 5-2-4 に示す。なお本実験では、コプラナーPCB 濃度はジベンゾジオキシン類（以下、PCDDs と記す）、ジベンゾフラン類（以下、PCDFs と記す）の両者に比べて毒性等価濃度で 0.3%未満の値となっていたため、考慮しないこととした。

本研究で用いたダイオキシン類濃縮液は、PCDDs については高塩素化物ほど濃度が高く、また PCDFs については 6 塩素化物が最も濃度が高い傾向を示していた。さらに PCDDs と PCDFs を比べると、PCDDs の方が高濃度で含有されていることが確認された。

モデル廃水を用いた実験の場合、水道水に酢酸とエタノールをそれぞれ 10 および 25 mg/l となるように添加し、これにダイオキシン類濃縮液を加えたものを被処理水とした。酢酸およびエタノールを添加したのは、実際の浸出水と同等程度の COD、TOC とすることを意図したものである。

実際の浸出水を用いた実験の場合、破碎ゴミを中心とする一般廃棄物最終処分場の浸出水を、生物処理・凝集沈殿処理・砂ろ過処理した液にダイオキシン類濃縮液を添加したものを被処理水とした。

2-2-3 実験条件

実験はオゾン注入率および過酸化水素添加量の影響について検討を行うこととし、モデル廃水を用いた実験の場合には、オゾン注入率を 30、60、100 mg/l、過酸化水素添加量 0～7 mg/l で変化させてその影響を検討した。また実際の浸出水を用いた実験の場合には、オゾン注入率は 60 mg/l とし、過酸化水素添加量を 0～10 mg/l の範囲で変化させてその影響を検討した。

被処理水は流量を 56 ml/min で一定とし、各反応槽における滞留時間は約 5 分、総処理時間は 20 分とした。なお、オゾンガス濃度は 40 g/Nm³ で実験を行った。

また、ダイオキシン類の実験装置への吸着の影響を除外するため、実験初期の処理水 40 L を分析サンプルから除外するとともに実験の順序をランダムに行うこととした。さらに、予備実験として酸素ガスを曝気した場合と曝気しない場合のダイオキシン類の濃度を測定したが、両方で差はなく、曝気による揮散の影響は少ないと考えられた。

2-2-4 分析項目および方法

モデル廃水を用いた実験では、pH、TOC およびダイオキシン類濃度を分析することとした。pH は pH 計 (HORIBA ; F-14) により、TOC は TOC 計 (shimadzu; TOC-5000) により測定した。ダイオキシン類については環境庁公示の方法¹²⁾により測定を行い、TEQ は国際毒性等価係数 (I-TEF) を採用した。なお今回の分析では、被処理水は 20L を、処理水は 80L を試料として分析に供した。

実際の浸出水を用いた実験では、pH、ダイオキシン類、TOC、BOD、COD_{Mn}、COD_{Cr}、色度、TN、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、および NO₃⁻-N について分析を行った。pH、ダイオキシン類および TOC の分析についてはモデル廃水を用いた実験の場合と同様の方法で、COD_{Mn}、COD_{Cr}、色度、TN、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、および NO₃⁻-N については下水試験法に準拠して分析を行った。

またオゾンガス濃度は紫外吸収式オゾンガス濃度計 (オキトロニクス製) を用いて測定を行った。溶存オゾン濃度は本章 2-1-4 と同様に測定を行わなかった。処理水中の過酸化水素濃度は DMP 法を用いて測定した。

なお後述する分析結果は、すべて実験時の過酸化水素溶液の添加による希釈効果を補正した値である。

3. 実験結果および考察

3-1 各促進酸化法による処理特性の比較

3-1-1 有機物の分解・低減に関する評価

1) オゾン／過酸化水素処理法

オゾン／過酸化水素処理法の
実験結果を Fig. 5-3-1 に示す。図
中、過酸化水素添加量が 0 mg/l
におけるプロットはオゾン単独処
理の結果を示している。オゾン単
独処理の場合と比較して、過酸化
水素を添加した方が BOD を除い
た各水質指標とも低減効果が大き
く、TOC ではオゾン単独処理で
残存率 74 %、さらに過酸化水素添

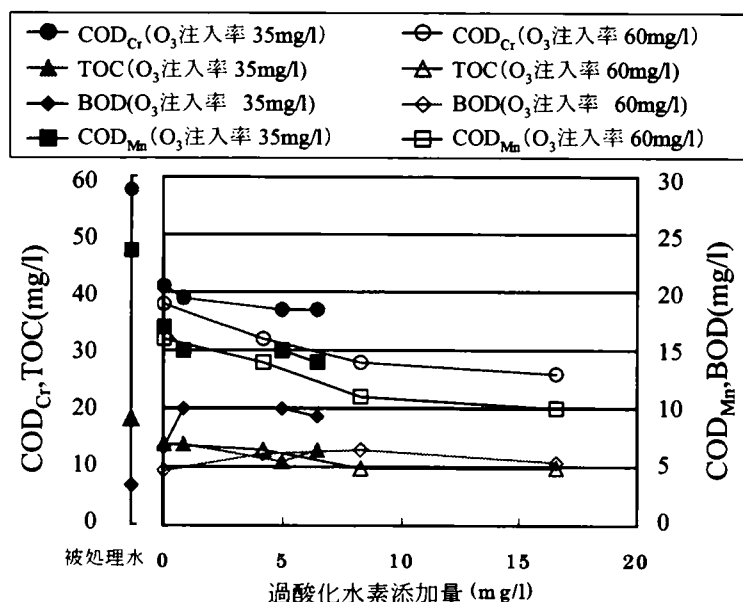


Fig. 5-3-1 オゾン／過酸化水素処理法実験結果

加により 52～58 %まで低減された。COD_{Mn}はオゾン単独処理で残存率 70～74 %、さらに過酸化水素添加により 43～61 %まで低減され、COD_{Cr}についてもオゾン単独処理で残存率 64～69 %、さらに過酸化水素添加により 44～63 %まで低減された。すなわち、促進酸化処理が各水質指標を約 50%低減し、低減率が 26～36 %のオゾン単独処理と比べて有利に作用していることが認められた。

またオゾン注入率ごとに比較すると、最も低減効果が大きかった場合の差は TOC で 1 mg/l、COD_{Mn} で 3 mg/l、COD_{Cr} で 11 mg/l であり、TOC、COD_{Mn} ではオゾン注入率は処理に大きな影響を与えず、COD_{Cr} ではオゾン注入率の大きい方が処理効果は高い結果となった。TOC、COD_{Mn} でオゾン注入率の影響が少なかったのは、TOC ではオゾン単独によって処理できる有機成分が少なかったこと、また COD_{Mn} は第 4 章 3-1-3 で示したように、難酸化性物質が酸化されて COD_{Mn} として測定されたことが原因と考えられる。なお色度についてはいずれの処理水も 2～3 度を示し、被処理水の 30 度から十分に低減されていた。

ところでオゾン／過酸化水素処理法では、第 3 章および第 4 章で示したように過酸化水素添加量に最適値が存在するが、今回の実験結果からは明確な最適値は検出されなかった。この原因としては、次の 2 つの可

能性が考えられる。ひとつは今回の実験において過酸化水素添加量を最適値付近に設定できなかったこと、およびもうひとつは第3章4-3-2示したように、今回のように被処理水中の有機物濃度が高い場合には過酸化水素添加量の最適値が明確でなくなることである。

次に、有効に作用したオゾン量で評価するため、 $\Delta O_3 / \Delta TOC$ (1 mg/l の TOC を除去するのに消費されたオゾン量(mg)) を算出した (第4章3-1-2 (4-3-3)式参照)。その結果を

Table 5-3-1 $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の比較

	オゾン消費量	$\Delta O_3 / \Delta TOC$ (mg/mg)	
		O_3	O_3/H_2O_2
最終処分場浸出水	35 mg/l	6.3	4.0
	60 mg/l	9.6	6.3
下水二次処理水	35 mg/l	28	15
	60 mg/l	43	23

Table 5-3-1 に示す。なお、Table 5-3-1

には第4章3-1の Fig. 4-3-2 より算出した下水二次処理水の結果を併せて記載した。また本実験では溶存オゾン濃度は測定していないが、処理水中で速やかに消費されていることが認められたため、 $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の算出においては誤差を与えにくいと考え、溶存オゾン濃度の項を 0 mg/l として算出した。

これより、オゾン／過酸化水素処理法はオゾン単独処理に比べ、 $\Delta O_3 / \Delta TOC$ を浸出水で約 35 %、下水二次処理水で約 45 %低減でき、いずれの場合も過酸化水素添加により有効に利用されるオゾン量が増大することが明らかとなった。ただし、下水二次処理水よりも浸出水の方が $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の値が小さい値となっている。これは、下水二次処理水に比べて浸出水は TOC 濃度が高く、オゾンと直接反応する物質が多く含有されていたために、オゾンが自己分解によって消費される割合が少なくなったことが原因と予想される。また、過酸化水素添加による $\Delta O_3 / \Delta TOC$ の低下率は、浸出水よりも下水二次処理水の方が大きい。これは、オゾンにより直接分解される有機物が下水二次処理水中よりも浸出水中の方が大きな割合で含まれていたためと推測される。

一方、BOD はオゾン単独処理により濃度が上昇し、過酸化水素添加によりさらに濃度が増加する傾向が認められた。これより、被処理水中の難生物分解性物質が、オゾン単独処理・オゾン／過酸化水素処理により易生物分解性物質に変換されたこと、およびその変換作用はオゾン単独処理よりもオゾン／過酸化水素処理の方が効果が高いことが示唆された。なお、オゾン注入率が高い方が BOD 濃度が低かったのは、変換された易分解性物質がさらに酸化されて BOD として測定されなくなったためであると考えられる。

2) オゾン／紫外線処理法

オゾン／紫外線処理法の実験結果を Fig. 5-3-2 に示す。なお、オゾン注入率 0 mg/l の場合が被処理水の濃度を示している。Fig. 5-3-2 より、BOD を除いた各水質指標がオゾン注入率の増加とともに低減された。COD_{Mn} はオゾン注入率 60 mg/l までは直線的に残存率 48 % まで低下し、オゾン注入率 135 mg/l の際には 28 % まで低減された。

COD_{Cr} についても COD_{Mn} と同様、オゾン注入率

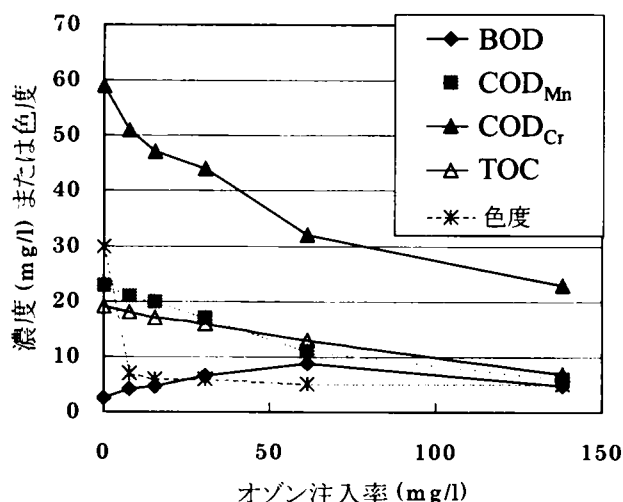


Fig. 5-3-2 オゾン／紫外線処理法実験結果

60 mg/l で残存率 54 %, 同 135 mg/l で 37 % まで減少した。TOC は COD_{Cr}、COD_{Mn} に比べると減少速度は遅いが、オゾン注入率 60 mg/l で残存率 68 %, 同 135 mg/l で 39 % まで減少した。また、色度についてはオゾン注入率 10mg/l で急激に 10 度以下まで低下してその後徐々に減少するという結果が得られた。これは、オゾンによる脱色の寄与が大きいと推測される。BOD はオゾン注入率の増加とともに徐々に大きくなり、オゾン注入率 60 mg/l で BOD 濃度 9 mg/l の極大を示し、その後減少する傾向が認められた。これは、オゾン／紫外線処理法によって生物難分解性物質が酸化分解を受けて生物分解の可能な化合物となったために BOD が増加し、その後さらに処理を行うことにより生物分解の可能な化合物も分解されたことが原因であると推測される。

3) 過酸化水素／紫外線処理法

過酸化水素／紫外線処理法による処理結果を Fig. 5-3-3 に示す。TOC は、過酸化水素添加量がいずれの場合にも低減率が 15 % 以下で低い結果となった。また、過酸化水素無添加の場合の TOC が 16 mg/l で最も低減されており、過酸化水素添加による TOC 除去の改善効果は認められなかった。色度は過

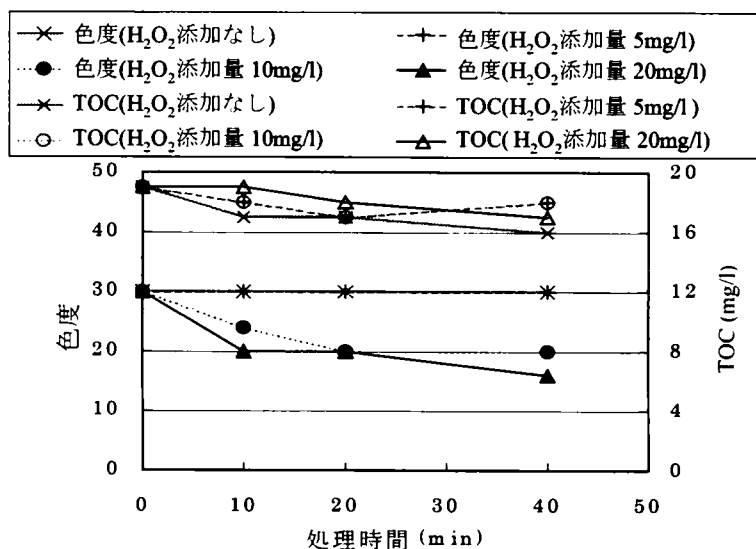


Fig. 5-3-3 過酸化水素／紫外線処理法実験結果

酸化水素添加量 10 mg/l 以上の条件において 16～20 度まで低減し、過酸化水素の添加効果が認められた。なお、過酸化水素／紫外線処理では、処理水の COD は原水濃度よりも増大した。これは第 4 章 3-1-3 において示したように、処理水の COD が低減しなかったと同時に処理水中の残留過酸化水素が COD として測定されたためであると考えられる。また BOD は白濁して測定ができなかった。これは処理水中に残留した過酸化水素が悪影響を及ぼしたものと推測される。

以上より、過酸化水素／紫外線処理法は色度を若干低下させる以外は顕著な処理効果が期待できないことが認められた。

4) 考察

上記のように、オゾン／過酸化水素処理法およびオゾン／紫外線処理法については、水質指標の顕著な低減効果が認められた。

そこでこの両法を比較検討するため、処理結果をオゾン注入率を基準に整理した

(Fig. 5-3-4、5-3-5)。ただし、オゾン／過

酸化水素処理法についてはオゾン注入率 35 mg/l の場合は過酸化水素添加量 5 mg/l

におけるデータを、オゾン注入率 60 mg/l

の場合は過酸化水素添加量 8 mg/l にお

けるデータを用いた。また、オゾン単独処理

については Fig. 5-2-1 の実験装置の結果を

用いた。Fig. 5-3-4 より、COD_{Mn}では両促

進酸化処理法の差はほとんどない結果とな

った。TOC では、オゾン／紫外線処理法は

オゾン注入率 60 mg/l で 6 mg/l の除去量と

なっており、除去量 9 mg/l のオゾン／過

酸化水素処理法の方が優れていることが認

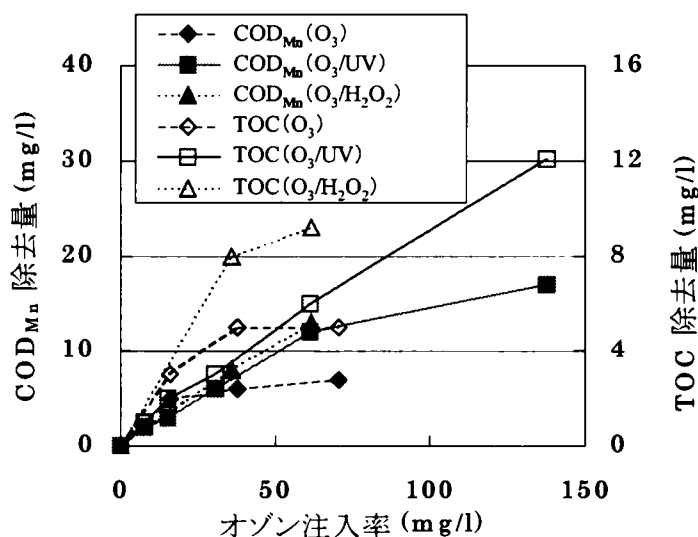


Fig. 5-3-4 オゾン注入率による比較 (1)

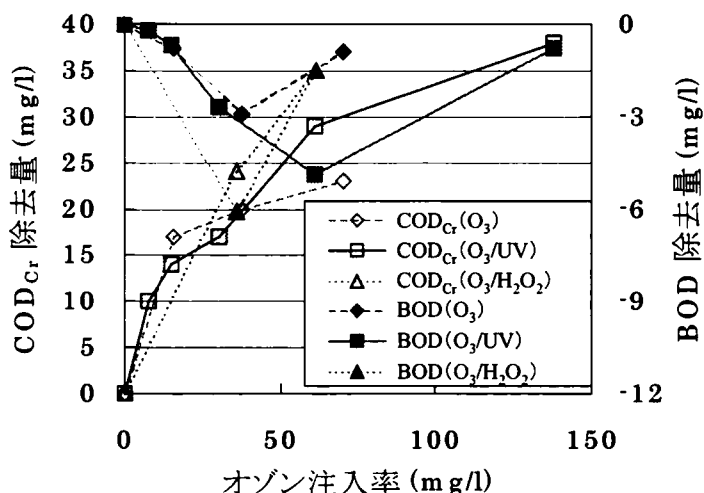


Fig. 5-3-5 オゾン注入率による比較 (2)

められた。また Fig. 5-3-5 より、 COD_{Cr} もオゾン注入率 60 mg/l において、オゾン／紫外線処理法で 27 mg/l、オゾン／過酸化水素処理法で 33 mg/l の除去量が得られており、オゾン／過酸化水素処理法の方が低減効果が高い結果となった。ただし、いずれの水質指標においてもオゾン注入率が 30 mg/l よりも小さい場合にはオゾン単独処理と比べて同等程度もしくは若干除去効果が低い結果が得られ、本実験で用いた浸出水を処理する場合、促進酸化反応はオゾン注入率が 30 mg/l よりも大きな場合に優位性を発揮するものと考えられる。

また、BOD はいずれの場合も極大となるオゾン注入率が存在し、各処理法のうちオゾン／過酸化水素処理法が最も少ないオゾン注入率 (35 mg/l) で高い BOD 増加量 (6 mg/l) を示した。したがって、促進酸化処理法の後に生物活性炭処理など生物処理を適用する場合、少ないオゾン注入率で BOD がもっとも増大するオゾン／過酸化水素処理法が有利であると考えられる。

以上より、有機物の分解・低減に関しては、TOC、 COD_{Cr} はオゾン／過酸化水素処理法がもっとも低減効果が高く、 COD_{Mn} ではオゾン／過酸化水素処理法、オゾン／紫外線処理法が同等であった。また TOC、 COD_{Mn} 、 COD_{Cr} ともオゾン注入率 30 mg/l 以下では促進酸化処理法はオゾン単独処理に対して優位性はなかった。なお、過酸化水素／紫外線処理法では色度以外は顕著な低減効果はなかった。さらに、BOD ではオゾン／過酸化水素処理法が少ないオゾン注入率で高い BOD 濃度となった。

3-1-2 微量汚染物質の分解能の評価

1) オゾン／過酸化水素処理法

オゾン／過酸化水素処理法における微量汚染物質分解実験の結果を Fig. 5-3-6、5-3-7 に示す。TCEP についてはオゾン注入率 30 mg/l、過酸化水素添加量 1 mg/l の場合が最も低減効果が高く、97%の除去率が得られた。オゾン注入率 50 mg/l の場合 79 %、オゾン注入率 65 mg/l の場合 50%の除去率がそれぞれ最大であり、オゾン注入率が大きくなっても TCEP 濃度が低減される傾向は認められなかった。TCEP はオゾン単独では分解されず HO ラジカルによって分解されることから

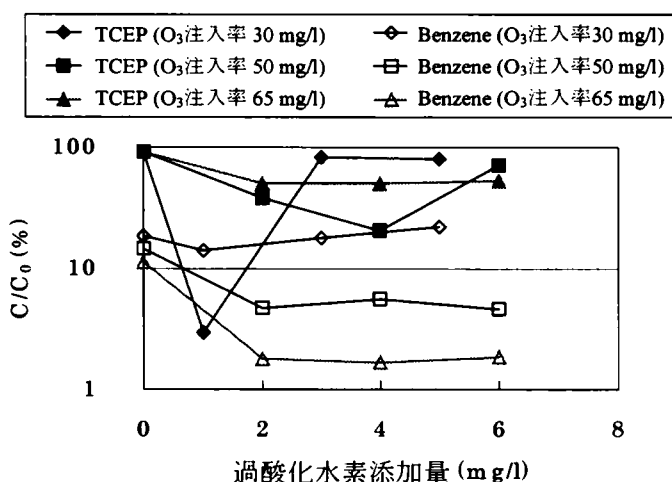


Fig. 5-3-6 オゾン／過酸化水素実験結果 (1)

ら、今回実験を行った条件下においてはオゾン注入率 30 mg/l、過酸化水素添加量 1 mg/l の場合が最も HO ラジカルが効率よく利用されたこと、オゾン注入率を大きくするだけではHO ラジカルによる分解効果は高くないことが考えられる。

ベンゼンでは、オゾン注入率 50 mg/l および 65 mg/l の場合には過酸化水素を添加することにより低減効果が大きくなり、それぞれ 95%、98%の除去率を示した。ただし、オゾン注入率 30 mg/l の場合は過酸化水素を 3 mg/l 以上添加するとオゾン単独処理の場合よりも除去率が低下する傾向が認められた。PCE、*p*-DCB については過酸化水素を添加することによる顕著な効果は認められなかった。これらの 2 物質は、ベンゼンと同様にオゾン注入率の増加とともに微量汚染物質の低減効果も高くなっていることから、オゾンとの直接反応による分解の寄与も大きいと考えられる。

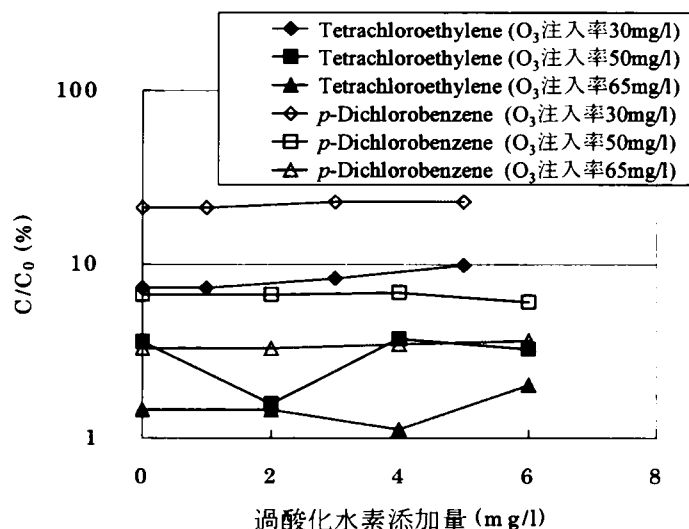


Fig. 5-3-7 オゾン／過酸化水素実験結果（２）

2) オゾン／紫外線処理法

オゾン／紫外線処理法における微量汚染物質分解実験の結果を Fig. 5-3-8 に示す。なお、Fig. 5-3-8 には、同様の条件下において実験を行ったオゾン単独処理の結果も併記した。TCEP はオゾン注入率が 30 mg/l 以下ではほとんど除去されないが、オゾン注入率 60 mg/l で 12%、同 135 mg/l で 38%の除去率となり、オゾン注入率が高くなるにつれて徐々に低減される傾向が認められた。これは、オゾン注入率が 30 mg/l までは溶存オゾン濃度が高くないために第 2 章第 1 節で示した(2-1-2)式による過酸化水素の生成が不十分で、紫外線を照射しても有効に HO ラジカルが発生しないことが原因である

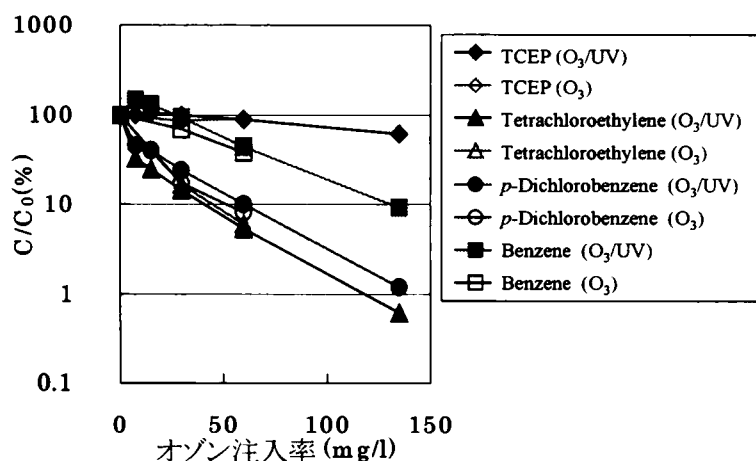


Fig. 5-3-8 オゾン／紫外線処理法実験結果

と推測される。

また、PCE、*p*-DCB についてはオゾン注入率が低い場合に急激に減少し、その後ほぼ一定の反応速度で濃度が低下し、オゾン注入率 135 mg/l ではほぼ 99%の除去率となった。これら 2 物質が低いオゾン注入率の間に高い除去効果を示したのは、紫外線による脱塩素反応が大きく寄与した結果と推測される。ただし、TCEP はこれら 2 物質に比べて除去率が低いことから、紫外線による脱塩素反応の寄与は小さいと考えられ、Leitis ら¹³⁾が指摘するように化合物によって脱塩素反応の効果は異なることが示唆された。

さらにベンゼンでは、オゾン注入率が 30 mg/l 以下では一旦濃度が増加し、その後ほぼ一定の反応速度で濃度が低下し、オゾン注入率 135 mg/l では 90%の除去率を示した。ベンゼンが一旦濃度増加した原因としては、以下の 2 つの可能性が考えられる。すなわち、ひとつは本実験で用いた浸出水中にはベンゼンが微量含有されていたことから、これらの元来浸出水中に含有されていたベンゼンが、処理前にはフミン質などに吸着してヘッドスペース法による分析結果に関与しなかったのに対し、促進酸化処理することによってフミン質などが分解されてベンゼンが溶液中に放出され、これが分析されたということである。またもうひとつは、*p*-DCB が紫外線の照射により脱塩素化し、ベンゼンとして測定されたことである。

なおオゾン／紫外線処理法とオゾン単独処理法を比較した場合、オゾンとの反応速度が比較的大きい *p*-DCB、ベンゼンではオゾン単独処理法の方が若干高い低減効果を示しており、オゾンとの反応速度が比較的小さいもしくは反応しない PCE、TCEP ではオゾン／紫外線処理法の方が低減効果が高い結果となった。これよりオゾン／紫外線処理法では、オゾンと比較的反応しやすい物質については紫外線を併用して HO ラジカルを生成させることにより、処理効果が低下する場合もあることが明らかとなった。

3) 過酸化水素／紫外線処理法

過酸化水素／紫外線処理法における微量汚染物質分解実験の結果を Fig. 5-3-9 および Fig. 5-3-10 に示す。TCEP については 10～20 %の低減効果を示し、またベンゼンについてはオゾン／紫外線処理法の結果と同様、濃度が一旦上昇した後低下するという傾向が認められたが、その除去率は最大でも過酸化水素添加量 20mg/l の際で 48%であった。PCE、*p*-DCB についてはいずれの場合も過酸化水素添加量が 10 mg/l では過酸化水素無添加の場合とほぼ同程度の濃度低下を示し、過酸化水素 20 mg/l の場合に過酸化水素添加効果が認められた。

以上のように、過酸化水素／紫外線処理法は COD や TOC の低減効果は他の促進酸化処理法に比べて低い、有機塩素化合物の分解については効果があることが明らかとなった。ただし、その効果は過酸化水素添加量が 10 mg/l 以下の場合、紫外線による脱塩素反応の寄与が高いものと考えられる。

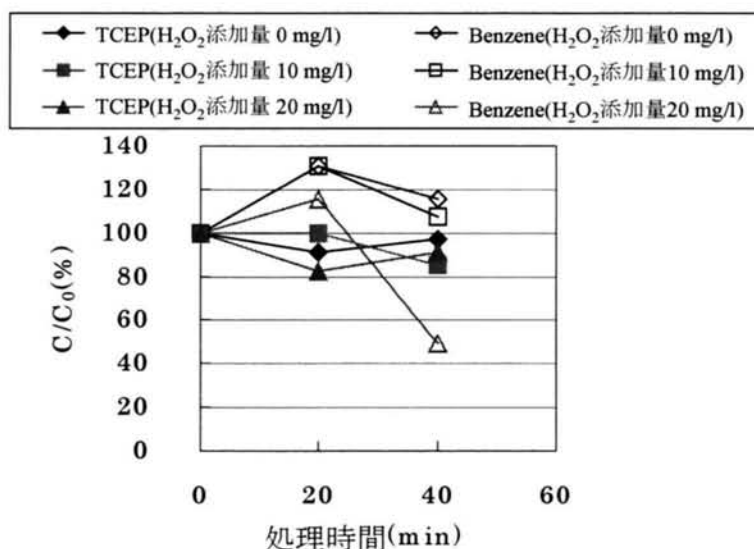


Fig. 5-3-9 過酸化水素／紫外線処理法実験結果（１）

4) 考察

ここでは微量汚染物質分解能に関して評価を行ったが、これらの結果を直接比較して各処理法の優劣を論じることはい。これは、用いた微量汚染物質が揮発性物質の場合、オゾン併用法では微量汚染物質が曝気により気相へ移動して被処理水中より除去される量が大きく、ガス量や気液

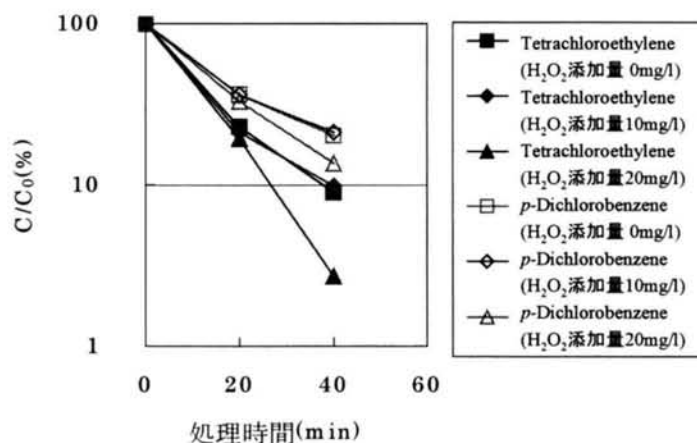


Fig. 5-3-10 過酸化水素／紫外線処理法実験結果（２）

接触面積の影響が無視できないと考えられるためである。すなわち、上記の結果を各促進酸化処理法ごとに比較する場合、揮発性の低い化合物で検討しなければならない。

比較的揮発性の低い TCEP を用い、各促進酸化処理法を比較した結果が Fig. 5-3-11 である。この場合、オゾンとの直接反応による寄与がほぼ無視でき、HO ラジカルの効果が検討できる。なお、各除去率

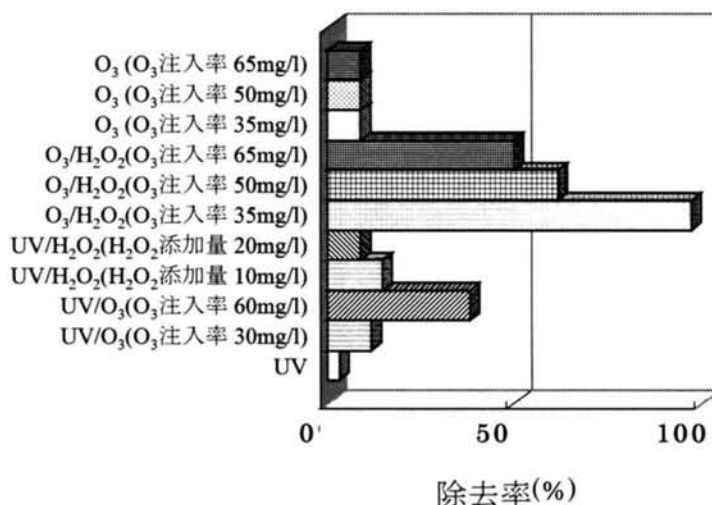


Fig. 5-3-11 TCEP 分解結果

は各実験において最も TCEP が低減された結果を用いた。Fig. 5-3-11 より、各促進酸化処理法ともオゾン単独処理より TCEP 濃度を低減できることが認められるが、紫外線併用法ではその効果は低く、オゾン／過酸化水素処理法において効果が高いことが認められた。すなわち、HO ラジカルによる微量汚染物質の除去効果は、オゾン／過酸化水素処理法が最も高いことが明らかとなった。

3-2 ダイオキシン類の分解能

3-2-1 モデル廃水を用いたダイオキシン類分解に関する検討

1) ダイオキシン類の低減効果

ダイオキシン類濃度の除去率と過酸化水素添加量の関係を Fig. 5-3-12 に示す。また、ダイオキシン類の毒性等価濃度の除去率と過酸化水素添加量の関係を Fig. 5-3-13 に示す。なお、被処理水の分析結果はダイオキシン類濃度 1.6 ng/l、毒性等価濃度 19 pg-TEQ/l、TOC 濃度 32 mg/l であった。また pH は被処理水が 6.8～7.2、処理水が 6.8～7.3 でほとんど変化はなかった。

Fig. 5-3-12、13 より、オゾン単独処理の場合でもダイオキシン類の低減が可能であることが認められた。オゾン注入率が 30 mg/l の場合でもダイオキシン類濃度で 68%、毒性等価濃度で 81%の除去率となっていた。ただしオゾン単独処理の場合、オゾン注入率を増加させてもダイオキシン類の低減効果に顕著な差は認められなかった。

オゾン注入率 100 mg/l の場合、過酸化水素を添加することによりダイオキシン類濃度はさらに低減され、

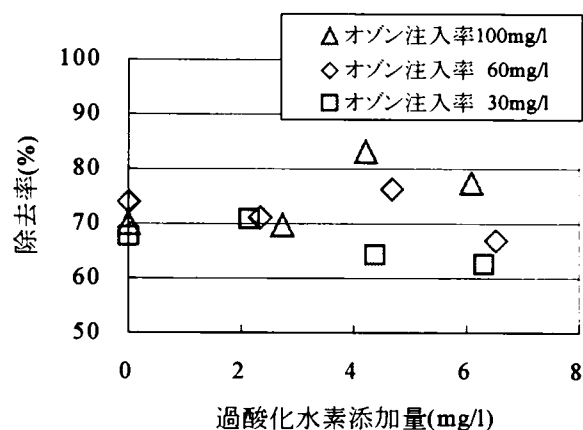


Fig. 5-3-12 ダイオキシン類濃度の除去率と過酸化水素添加量の関係

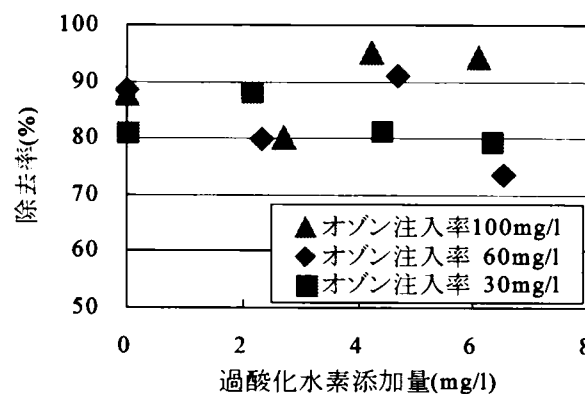


Fig. 5-3-13 ダイオキシン類の毒性等価濃度の除去率と過酸化水素添加量の関係

過酸化水素添加量 **4.2 mg/l** の場合が最大の除去率となった。その際の除去率はダイオキシン類濃度として **83%**、毒性等価濃度として **95%**であり、オゾン単独処理に比べて除去率が上昇することが確認された。ただし、過酸化水素添加量が **2.7 mg/l** の場合、ダイオキシン類濃度の除去率はオゾン単独処理と同等程度であり、また毒性等価濃度の低減効果はオゾン単独処理よりも低くなった。

過酸化水素添加量が **6.1 mg/l** の場合はオゾン単独処理よりも高い除去率となっているが、過酸化水素添加量 **4.2 mg/l** の場合よりも低い除去率となり、過酸化水素添加量が過剰になって酸化分解に有効なラジカルが無効消費されたため、ダイオキシン類除去率が低下したと推測される。

オゾン注入率が **60 mg/l** の場合も **100 mg/l** の場合と同様の傾向が認められ、オゾン単独処理によりダイオキシン類濃度は **73%**、毒性等価濃度は **88%**の除去率を示し、過酸化水素添加量 **2.3 mg/l** ではオゾン単独処理よりも除去率が低く、過酸化水素添加量 **4.7 mg/l** の場合に最も高い除去効果を示した。過酸化水素添加量 **4.7 mg/l** の際の除去率は、ダイオキシン類濃度は **75%**、毒性等価濃度は **91%**であり、オゾン注入率 **100 mg/l**、過酸化水素添加量 **4.2 mg/l** の場合よりも低い結果となった。ただし、オゾン注入率 **100 mg/l** のオゾン単独処理よりもダイオキシン類低減効果は高く、過酸化水素を添加することによりオゾン注入率を大幅に低減できることが示唆された。

オゾン注入率 **30 mg/l** の場合、オゾン単独処理によりダイオキシン類濃度は **66%**、毒性等価濃度は **81%**の除去率を示し、過酸化水素添加量 **2.1 mg/l** ではオゾン単独処理よりも除去率が上昇し、ダイオキシン類濃度は **69%**、毒性等価濃度は **88%**の除去率を示した。さらに過酸化水素添加量を大きくすると、ダイオキシン類の除去率は低くなった。オゾン注入率 **30 mg/l** の場合に過酸化水素を少量添加することによって除去率が低下する傾向が認められなかったのは、オゾン注入率が低いために過酸化水素添加量の最適値も小さくなり、**2.1 mg/l** 程度の過酸化水素添加量がダイオキシン類濃度を効果的に低減する最適値に近い添加量となったためであると考えられる。

以上より、ダイオキシン類の除去については、オゾン単独でも除去可能であるが過酸化水素を添加することにより効果的に除去が可能となること、オゾン／過酸化水素処理法ではオゾン注入率が高い方がダイオキシン類除去率も高くなることが認められた。なお、実測濃度よりも毒性等価濃度の除去率が常に高くなったこと、過酸化水素添加量が過少の場合にはオゾン単独処理よりも除去率が低下する場合があることについては、後述する。

2) TOC 濃度の低減効果

TOC 濃度の除去率と過酸化水素添加量の関係を図 5-3-14 に示す。TOC 除去率はオゾン注入率 60 mg/l、過酸化水素添加量 2.7 mg/l の場合が最も高い結果となっており、HO ラジカルが有機物分解に寄与する量は、オゾン注入率 60 mg/l の場合が最も高いと推測される。オゾン注入率 100 mg/l で TOC 除去率が低くなったのは、今回の実験に用いた 4 段反応装置では各段におけるオゾン注入率が高く、一時的に溶存オゾン濃度も高くなったためにオゾンが HO ラジカルのスキャベンジャーとして作用し、有機物の無機化に有効に作用しなかったためと推測される。なお、TOC の結果を図 5-3-12、5-3-13 と比較すると、最大の除去効果を示す処理条件は TOC とダイオキシン類では必ずしも一致しない結果となった。

過酸化水素添加量と処理水中の残留過酸化水素濃度を図 5-3-15 に示す。いずれのオゾン注入率の場合でも、過酸化水素添加量の増大にともなって処理水中に残留する過酸化水素濃度も高くなる傾向が認められた。また、オゾン注入率 30 mg/l の場合は他の場合に比べて処理水の過酸化水素濃度が高くなっており、オゾン注入率が低い場合には消費される過酸化水素量も小さくなることが示唆された。なお、図 5-3-15 に破線で示したのは処理水の過酸化水素濃度が 2 mg/l 以上残留している点から傾き 1 で外挿した直線である。この直線と x 軸との交点は、オゾン注入率 30 mg/l の場合は約 1 mg/l、オゾン注入率 60 mg/l の場合は約 2 mg/l、オゾン注入率 100 mg/l の場合は約 3 mg/l であると判断される。

第 3 章 4-2-1、4-2-2 で示したように、この値は図 5-3-14 に示した TOC 除去に対する過酸化水素添加量の最適値と相違しない傾向を示しており、実廃水の処理の場合でも TOC 除去率に対する過酸化水素添加量の最適値は処理水中の過酸化水素添加量から推測できると予想された。

ただし、ダイオキシン類の分解除去における過酸化水素添加量の最適値に関連するような傾向は認め

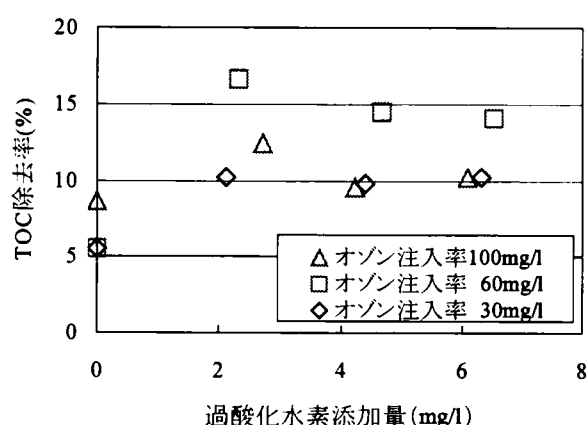


Fig. 5-3-14 TOC 除去率と過酸化水素添加量の関係

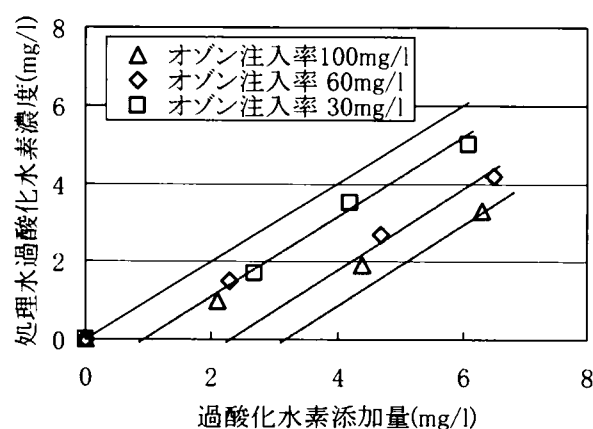


Fig. 5-3-15 過酸化水素添加量と処理水中の残留過酸化水素濃度の関係

られなかった。これについては、後に考察を加える。

3) 塩素置換数ごとの処理効果

オゾン／過酸化水素処理におけるダイオキシン類の塩素置換数ごとの除去率を、Fig. 5-3-16～18 に示す。各オゾン注入率の結果を比較すると、いずれの場合にも過酸化水素の有無に関わらず、4 塩素化物の除去率は高く、高塩素化物になるほど除去率は低い傾向となった。オゾンは不飽和結合部と選択的に反応すること、HO ラジカルは C-H 結合の分解効果が高く、C-Cl 結合の分解効果は低いことを考慮すると、この結果は妥当なものであると考えられる。

PCDDs と PCDFs の除去率を比較すると、いずれの塩素置換数の場合も PCDDs の方が PCDFs に比べて分解効率が高い結果となった。被処理水中の濃度は PCDDs の方が高いためにこのような結果となった可能性も考えられるが、オゾン／過酸化水素による処理は擬一次反応として表されることを考慮すると、PCDDs の方が PCDFs よりもオゾン／過酸化水素処理によって分解されやすいとする方が妥当と考えられる。

オゾン注入率ごとに比較した場合、低塩素化物の除去率は大差ないが、高塩素化物に関

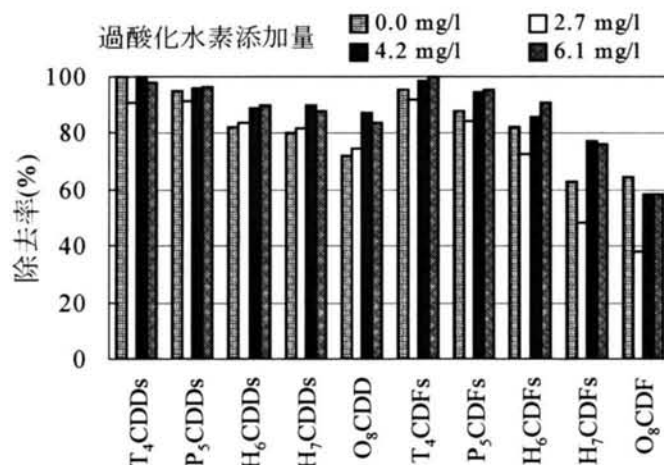


Fig. 5-3-16 塩素置換数ごとの除去率
(オゾン注入率 100 mg/l)

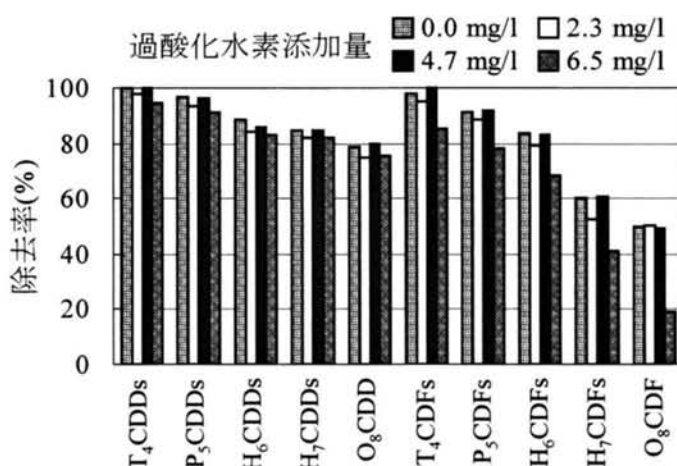


Fig. 5-3-17 塩素置換数ごとの除去率
(オゾン注入率 60 mg/l)

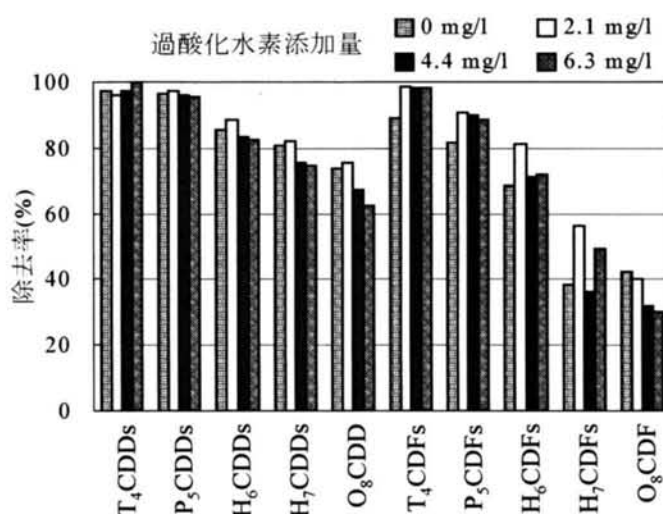


Fig. 5-3-18 塩素置換数ごとの除去率
(オゾン注入率 30 mg/l)

してはオゾン注入率が低くなるほど除去率が低下する傾向が認められた。これはPCDDs、PCDFsの両者とも同様の傾向を示した。PCDDsでは8塩素化物で、オゾン注入率100 mg/lの場合除去率約80%、同60 mg/lで約75%、同30 mg/lで約65%であった。PCDFsではその傾向はさらに顕著であり、オゾン注入率100 mg/lの場合除去率約60%、同60 mg/lで約50%、同30 mg/lで約35%であった。これより、ダイオキシン類の分解にはHOラジカルのみでなく、オゾンも寄与している可能性が示唆された。

なお、一般にダイオキシン類の毒性等価係数は、I-TEF、WHO-TEFともに低塩素化物ほど高く、高塩素化物ほど低く設定されている。オゾン／過酸化水素処理法によるダイオキシン類処理特性としては、上記のように低塩素化物ほど高効率で除去されることから、毒性等価係数の高いものほど効率的に処理が行われ、結果として実測濃度に比べて毒性等価濃度の除去率が高くなったと考えられる。

3-2-2 浸出水中のダイオキシン類分解に関する検討

破碎ゴミを中心とした一般廃棄物最終処分場浸出水を、生物処理・凝集沈殿処理・砂ろ過処理した液にダイオキシン類を添加したものを被処理水とした場合の処理テスト結果のうち、ダイオキシン類の除去率と過酸化水素添加量の関係をFig. 5-3-19に示す。なお、被処理水の分析結果はダイオキシン類濃度で2.7 ng/l、毒性等価濃度で32 pg-TEQ/lであった。

実際の浸出水を用いた実験においても、モデル廃水による実験の場合とほぼ同様の傾向となり、過酸化水素添加量2.9 mg/lの場合を除き、過酸化水素を添加することによりオゾン単独よりも高いダイオキシン類低減効果が得られた。ダイオキシン類濃度の除去率としては最大で86%、毒性等価濃度の除去率としては最大で96%が得られた。

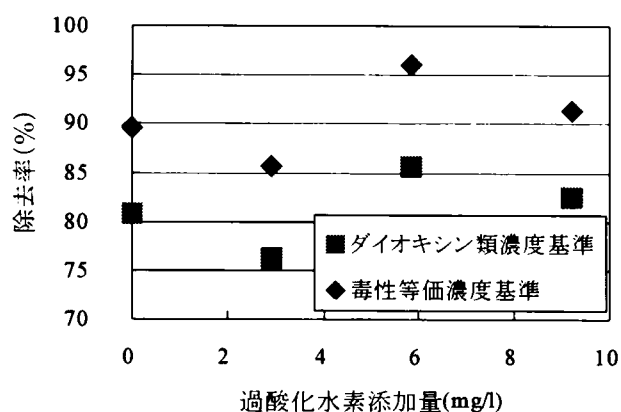


Fig. 5-3-19 ダイオキシン類除去率と過酸化水素添加量の関係

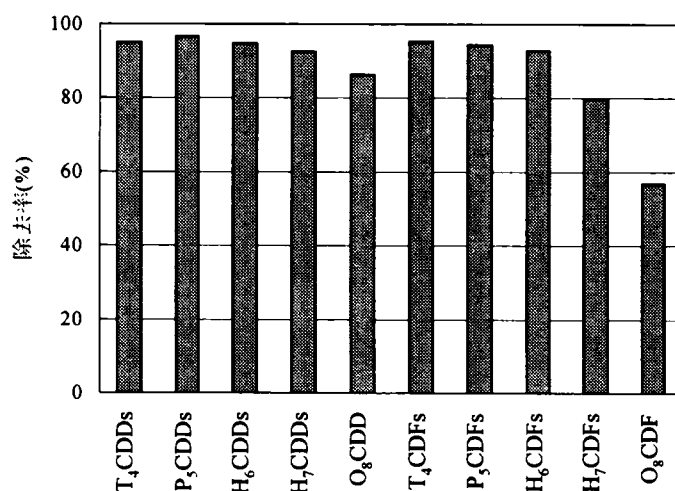


Fig. 5-3-20 塩素置換数ごとのダイオキシン類除去率

過酸化水素添加量が 5.8 mg/l の場合の塩素置換数ごとのダイオキシン類除去率を Fig. 5-3-20 に示す。モデル廃水における実験結果と同様、塩素置換数が少ないほど分解効果が高く、また PCDDs の方が PCDFs よりも分解効率が高い結果となった。

Table-5-3-2 水質分析結果

被処理水および処理水の水質分析結果を Table 5-3-2 に示す。pH は被処理水が 7.9、処理水が 7.8～7.9 でほとんど変化なかった。また過酸化水素を添加することによって、オゾン単独の場合よりも TOC、COD_{Cr} の低減効果が高く、有機物がより効果的に低減されていることが明らかとなった。ただし、本実験においては TOC、COD_{Cr} を効果的に低下させる過酸化水素添加量の最適値は、明確には検出されなかった。これは、第 3 章 4-3-2 で述べたように、本実験で用いた被処理水中に HO ラジカルと反応する化合物が高濃度で含有されていたためと推測される。

	被処理水	処理水			
		オゾン 単独	過酸化水素添加量		
			2.9 mg/l	5.8 mg/l	9.2 mg/l
pH	7.9	7.9	7.8	7.8	7.8
BOD (mg/l)	7	9 (-29%)	10 (-43%)	8 (-14%)	8 (-14%)
COD _{Cr} (mg/l)	69	48 (30%)	45 (35%)	43 (38%)	41 (41%)
COD _{Mn} (mg/l)	30	18 (40%)	18 (40%)	18 (40%)	17 (43%)
TOC (mg/l)	32	27 (16%)	26 (19%)	25 (22%)	24 (25%)
色度 (度)	26	6 (77%)	6 (77%)	7 (73%)	7 (73%)
TN (mg/l)	23	23	23	23	23
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
NO ₂ ⁻ -N (mg/l)	0.2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	19	21	19	19	19

() 内は除去率を示す

COD_{Mn} はオゾン単独処理とオゾン／過酸化水素処理では大差ない結果となった。これは第 4 章 3-1-3 で述べた通り、難酸化性物質が酸化されて易酸化性物質に変換され、COD_{Cr} としてはオゾン単独処理よりも低下するが COD_{Mn} としては必ずしもオゾン単独処理に比べて低くならないことが原因と考えられる。BOD は処理水が被処理水よりも高い濃度となったが、被処理水中の難生物分解性物質がオゾン単独処理・オゾン／過酸化水素処理により易生物分解性物質に変換されたこと、およびその変換作用はオゾン単独処理よりもオゾン／過酸化水素処理の方が効果が高いことが原因であると考えられる。また窒素では、亜硝酸イオンが酸化されて消失していたが、全窒素では処理前後で変化ないことが認められた。

過酸化水素添加量と処理水中の残留過酸化水素濃度を Fig. 5-3-21 に示す。モデル廃水の場合と同様、過酸化水素添加量の増大にともなって処理水中に残留する過酸化水素濃度も高くなる傾向が認められた。ただし、モデル廃水の場合と比べると、処理水中に残留する過酸化水素濃度は添加量に比して低い値となっていた。これは被処理水の水質の影響と考えられ、モデル廃水よりも本研究で用いた実際の浸出水の方が、ラジ

カル反応としての副生成物である過酸化水素の発生が少なかったためと推測される。

以上、実際の浸出水を用いた実験においてはモデル廃水を用いた場合と異なり、TOC・COD_{Cr}を効果的に低減させる過酸化水素添加量の最適値は明確には検出されず、ダイオキシン類を効果的に低減させる過酸化水素添加量の最適値は検出された。ただし、過酸化水素添加量が3 mg/lの場合はダイオキシン類の除去率が極小となる傾向が認められ、これはモデル廃水の実験と同様の傾向を示していた。

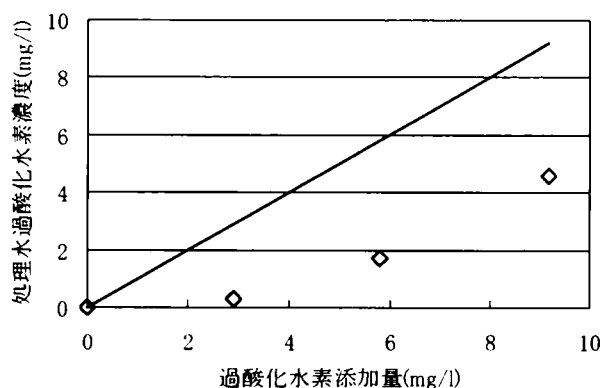


Fig. 5-3-21 過酸化水素添加量と処理水中の残留過酸化水素濃度の関係

3-2-3 考察

ダイオキシン類の分解に与える過酸化水素添加量の影響として特徴的なことは、過酸化水素を過少に添加した場合に極小値が現れること、およびモデル廃水の実験結果で明らかになったように TOC に対する過酸化水素添加量の最適値と異なる過酸化水素添加量でダイオキシン類に対する最適値が出現する場合があることである。以下、これらについて考察を加える。

過酸化水素を過少に添加した場合に除去率の極小値が現れることは、第3章4-3-2の数値解析による検討において観察された事項である。すなわち、オゾンと微量汚染物質が直接反応する場合、その反応速度定数が比較的大きければこのような現象が現れることは、Fig. 3-4-32~35で明らかにした。また本研究とは別に、Markらはダイオキシン類のオゾンによる分解テストを行い、pH5ではダイオキシン類はほとんど分解されなかったとしているが、Markらの実験はトルエンに溶解させたダイオキシン類を緩衝液を添加した純水に加えて調製したものであり、トルエン濃度が約500 mg/lと非常に高いものとなっている⁶⁾。トルエンとオゾンの反応速度定数は 9.0×10^4 (1/(M·s))で非常に大きく¹⁴⁾、Markらの実験では注入したオゾンはトルエンとの反応に消費され、ダイオキシン類の分解に寄与できなかったものと推測される。

一方、TOCに対する最適値と異なる過酸化水素添加量でダイオキシン類に対する最適値が出現する原因については、以下のように考えられる。第4章3-1-3で示唆されたように、TOCを最も低減する処理条件でHOラジカルが最も処理に有効に利用される。しかし、第3章4-3-5で考察したように他のラジカ

ル種が微量汚染物質と反応する場合、その微量汚染物質の除去特性は **TOC** と全く異なったものになる可能性がある。ダイオキシン類はこれに該当する物質であると考えことができ、オゾンおよび **HO** ラジカル以外の物質が分解に関与していると予想される。ただし、実際の処理においては過酸化水素添加量を **TOC** に対する最適値よりも若干過剰にすることによって高い処理効果が得られることから、処理条件を適切に設定すれば高効率な処理が可能である。

以上、ダイオキシン類の分解に関して考察を行ったが、分解反応を明らかにするためにはさらなる詳細な検討が必要になる。

4. 浸出水処理技術としての適用性に関する考察

4-1 浸出水処理におけるオゾン／過酸化水素処理法の位置付け

廃棄物最終処分場浸出水を処理する場合、その処理目的によって適用される処理システムは異なる。これは最終処分される廃棄物の種類によって浸出水質が異なり、また必要になる処理も異なるためである。浸出水質として有機物が問題となる場合には生物処理および活性炭処理が、窒素除去が必要となる場合は生物学的脱窒処理が、重金属類が問題となる場合は凝集沈澱処理やキレート吸着処理が採用されることが多い。さらに、凝集沈澱処理の効果を確実にするためおよびキレート吸着などの前処理として、砂ろ過処理が適用される場合もある。通常はこれらの処理システムが、要求される処理水質によって組み合わせられる。

オゾン／過酸化水素処理法を浸出水処理技術として適用する場合、その効果は本章の検討結果より、有機物の削減、色度の低減、および環境微量有機汚染物質の分解除去があげられる。ただし、色度の低減はオゾン単独による効果が高いことから付加的な効果と考えられ、オゾン／過酸化水素処理法に期待される効果は有機物の低減および環境微量汚染物質の分解除去である。

環境微量汚染物質の除去を目的としてオゾン／過酸化水素処理法を導入する場合、その処理特性を考慮すると高濃度廃水に対する処理はコスト的に不利になり、生物処理後の高度処理として適用することが妥当であると考えられる。なお、処理水中に若干の過酸化水素が残留する可能性があることから、本法を浸出水処理に適用する場合、高度処理の中でも活性炭処理の直前に設置することが適切と考えられる。

有機物の低減を目的とした場合は、環境微量汚染物質の除去を目的とした場合と同様に高濃度廃水の処理はコスト的に不利になると考えられ、高度処理として適用することでその効果をあげることができる。その場合色度除去効果も高いことから、活性炭処理の代替えもしくは活性炭処理への負荷の軽減による活性炭取り替え頻度の低下を目的とした適用が想定される。ただし、本章3-1-1で示したようにBODが増加する傾向があることから、活性炭の前処理として適用し、生物活性炭的な機能を付加することで、大幅な有機物の低減も期待できる。

以上を考慮すれば、オゾン／過酸化水素処理法はいずれの処理目的の場合でも、砂ろ過処理の後、活性炭処理の前に適用することが適切であると考えられる。これにより、環境微量汚染物質の分解除去、有機物の低減、色度除去効果が得られるとともに、活性炭の取り替え頻度の低下、活性炭による処理水中の残留過酸化水素の除去も期待され、良好な放流水質が確保できるとともに合理的な処理システムになると考えられる。

4-2 環境微量汚染物質分解法としての処理条件

環境微量汚染物質は様々な種類が存在するが、第3章および本章で明らかにしたようにオゾン／過酸化水素処理法の処理条件は、処理対象とする物質によって最適な過酸化水素添加量が異なる。これは第3章で Fig. 3-4-32～35 に示したように、オゾンとの反応速度定数および処理条件によって過酸化水素添加量の処理に及ぼす影響は異なるためである。なお、現状でオゾン／過酸化水素処理法の適用目的は、ダイオキシン類の分解除去および環境微量汚染物質全般の低減の2通りが想定されるため、この2通りの場合の処理条件について以下に考察する。

ダイオキシン類を分解除去対象とする場合の処理条件は Fig.5-3-13 および 19 より、オゾン注入率を 60 mg/l 以上の注入率とすることによって毒性等価濃度で 90%以上の除去率を達成できると考えられる。過酸化水素添加量に関しては、第3章における検討結果より被処理水質や処理装置によって最適な値は変化する可能性があるが、本研究の実浸出水に関する実験結果 (Fig. 5-3-19) および他の浸出水の実験結果^{15,16)}を考慮すると、実用上はオゾン注入率と過酸化水素添加量の比 (mg/mg) を 10:1 程度に設定することで良好な処理が可能になると考えられる。

環境微量汚染物質全般の除去を目的とする場合、前述のように処理対象物質によって過酸化水素添加量の最適値は異なる。しかし、環境微量汚染物質は HO ラジカルとの反応速度定数は $10^9(1/(M \cdot s))$ 程度であることが多く、HO ラジカルにより分解される限り HO ラジカルが最も分解に有効に作用する過酸化水素添加量で除去率が極大となること、およびオゾンとの反応速度定数が小さい環境微量汚染物質の処理が重要であることを考慮すると、実際には TOC に対する過酸化水素添加量の最適値で処理を行うことが適切であると考えられる。具体的な処理条件は被処理水濃度、目標処理水質によって異なるが、本研究で対象とした浸出水を想定した場合、オゾン注入率 35 mg/l、過酸化水素添加量 1 mg/l の処理条件で各物質とも 90%前後の除去率が得られる。またオゾン単独で分解可能な物質は、オゾン注入率を大きくすることによってさらに高効率な処理が可能になることから、処理対象物質および処理目標に応じて処理条件を決定することになる。ただし、環境微量汚染物質全般にダイオキシン類も含まれる場合は留意が必要である。この場合には、ダイオキシン類、およびその他の環境微量汚染物質の除去目標および優先順位を勘案し、過酸化水素添加量を決定することになる。

なお浸出水は降雨が基本であるため、その水量とともに水質も変動する。通常浸出水処理施設には流量調

整槽が設けられ、水量の変動は緩和できるよう設計されているが、水質の変動は避けられない。さらに埋立物やその埋立時期によっても水質は変化し、これによって最適な処理条件も変動すると予想される。ただしダイオキシン類の実験結果¹⁵⁾では、被処理水質や処理対象物質濃度にかかわらず、オゾン注入率と過酸化水素添加量の比率が 10:1 が最適に近い処理条件であり、いずれも 90%以上の除去率が得られている。このことから、実用上は溶存オゾン濃度などによる制御を行わなくてもオゾン注入率と過酸化水素添加量の比率を一定とすることによって、処理効果は高く維持できるものと推測される。さらに同一処分場であれば、ダイオキシン類の濃度は浸出水中の BOD や COD とほぼ比例関係にある¹⁷⁾ことから、浸出水中のこれらの濃度が高い場合はオゾン注入率・過酸化水素添加量を大きく、低い場合は小さくすることによって、効率的で良好な処理も可能になると予想される。ただし、被処理水の濃度変動によって極端にオゾン消費量の高い場合があることも想定されるため、オゾン発生装置および過酸化水素注入装置は十分な余裕を備えておく必要があると思われる。

また、制御を行う場合は制御方法として第 4 章 3-3 で検討した制御方法の適用が考えられるが、その効果および制御条件を明らかにするためには、さらなる検討が必要である。

4-3 有機物低減法としての処理条件

有機物低減を目的とする場合、オゾン／過酸化水素処理法は前述のように活性炭処理の代替えもしくは活性炭処理への負荷の軽減としての適用になると考えられる。オゾン／過酸化水素処理水中に過酸化水素が残留する可能性があることを考慮すると、活性炭処理の前段に設置し、かつ活性炭に生物活性炭的な機能を負荷したシステムが最適である。その際の処理条件は、BOD が極大となるような条件、すなわち本研究で対象とした浸出水であれば、オゾン注入率 35 mg/l、過酸化水素添加量 3 mg/l が採用される。

ただし、最適な処理条件は環境微量汚染物質の場合と同様、埋立物の組成による水質の相違、および水質変動の影響を受ける可能性がある。しかし、本研究ではこれらの事項に関する知見は得られておらず、その影響と対処法は実験的に確認する必要がある。

4-4 他の処理法との比較

水中のダイオキシン類分解技術としては触媒酸化法など様々な手法が研究開発されているが、現状で浸出水処理を対象として実用化されているのは、促進酸化処理法のみである。本研究ではダイオキシン類の分解

能について、オゾン／過酸化水素処理法と他の処理法を直接比較していないが、これについては以下のように考えられる。

本研究において得られた実験結果を紫外線併用法を用いた研究例^{17,18,20)}と比較した場合、オゾン／過酸化水素処理法では塩素置換数が低い化合物ほど処理効果が高く、紫外線併用法では塩素置換数が高いものほど処理効果が高いことが特徴的である。高pH下でのオゾン処理によって低塩素化物ほど速やかに分解された⁶⁾こと、HOラジカルはC-Cl結合の分解能力が低いこと、および紫外線併用法はC-Cl結合の切断能力を有する¹³⁾ことを考慮すると、上記の結果は妥当であると考えられる。

またこれは、紫外線併用法とオゾン／過酸化水素法ではダイオキシン類の分解に関する反応過程が異なることを示唆している。すなわち、紫外線併用法では脱塩素反応によるダイオキシン類の低減化が優先的に起きていると推測され、オゾン処理もしくはオゾン／過酸化水素処理ではC-H結合の分解から始まるダイオキシン類の分解反応が主であると考えられる。紫外線併用法によるダイオキシン類の低減において、脱塩素反応の寄与が大きいとすると、ダイオキシン類の基本構造の分解効果は低い可能性があり、さらに紫外線併用法では脱塩素反応によって高塩素化ダイオキシン類が4塩素化ダイオキシン類へ転換され、毒性等価濃度が上昇する場合も報告されており¹⁷⁾、紫外線併用法をダイオキシン類の分解技術として適用する場合には脱塩素反応の寄与を明らかにすると同時に、確実に処理される条件の抽出が今後必要になると考えられる。

一方、ダイオキシン類の分解効率という観点では、紫外線併用法による分解効果は処理条件によって大きく異なる⁷⁾ことが示されており、現状では比較することは困難である。これについては、オゾン／紫外線処理法の最適処理条件の抽出とその際の処理効果に関する検討が必要となる。ただし、現状でオゾン／紫外線処理法と比較すると、同じオゾン注入率ではオゾン／過酸化水素処理法の方が処理効果は高く¹⁷⁾、また紫外線と過酸化水素を維持管理面から比較すると、紫外線ランプ保護管の洗浄などの必要がないため過酸化水素の方がメンテナンスが少なく、かつ維持管理費も非常に安価となることから、オゾン／過酸化水素処理法の方が現実的と考えられる。

有機物の低減方法としては、生物処理後の適用であることを考慮すると、活性炭処理との比較になる。ただし、本研究ではオゾン／過酸化水素処理の後処理としての生物活性炭に関する検討は行っていないことから、ここではオゾン／過酸化水素処理法の活性炭処理への負荷の低減を目的とした処理システムとしての適用性を評価することとし、運転コストを試算した。Table 5・4・1に結果を示す。なお、送液ポンプや過酸化水素注入ポンプなどの電気使用量はオゾン関連設備に比べると非常に小さいことから、本試算では考慮しない

Table 5-4-1 有機物除去を目的とした処理システムの運転コスト比較

設計条件	オゾン／過酸化水素 活性炭	オゾン注入率 35 mg/l 2 hr ⁻¹	過酸化水素添加量 3 mg/l
処理性能	流入水 COD _{Mn} 濃度	50 mg/l	
	オゾン／過酸化水素処理水 COD _{Mn} 濃度	30 mg/l	
	処理水 COD _{Mn} 濃度	20 mg/l 以下	
算出条件	活性炭吸着量	0.1 g-COD／g活性炭 ²¹⁾	
	活性炭単価	550 円／kg	
	オゾン関連電力使用量	0.5 mol・O ₃ ／kWh	
	電力単価	15 円／kWh	
	過酸化水素単価	250 円／kg (35%過酸化水素溶液)	

算出結果

- ・活性炭処理
廃水 1m³あたりの活性炭消費量 $50(\text{g/m}^3) \div 0.1(\text{g-COD} / \text{g-活性炭}) = 500 \text{ g}$
廃水 1m³あたりの活性炭コスト $500(\text{g}) \div 1000 \times 550(\text{円} / \text{kg}) = 275 \text{ 円} / \text{m}^3$
- ・オゾン／過酸化水素処理＋活性炭処理
廃水 1m³あたりの活性炭消費量 $30(\text{g/m}^3) \div 0.1 (\text{g-COD} / \text{g-活性炭}) = 300 \text{ g}$
廃水 1m³あたりの活性炭コスト $300(\text{g}) \div 1000 \times 550(\text{円} / \text{kg}) = 165 \text{ 円} / \text{m}^3$
オゾン関連電力使用量 $35(\text{g/m}^3) \div 48(\text{g/mol}) \div 0.5(\text{mol} \cdot \text{O}_3 / \text{kWh}) = 1.46 \text{ kWh}$
オゾン関連電気コスト $1.46(\text{kWh}) \times 15(\text{円} / \text{kWh}) = 22 \text{ 円} / \text{m}^3$
過酸化水素コスト $3(\text{g/m}^3) \div 0.35 \times 250(\text{円} / \text{kg}) \div 1000 = 2 \text{ 円} / \text{m}^3$
計 189 円／m³

こととし、処理条件としては BOD が極大となる条件、すなわちオゾン注入率 35 mg/l、過酸化水素添加量 3 mg/l とした。さらに簡単にするため、活性炭吸着量は流入水 COD_{Mn} 濃度が 50 mg/l と 30 mg/l の場合では同じとし、COD をほぼ全量吸着すると仮定して消費量を算出した。

試算結果より、活性炭処理単独では廃水 1m³ あたり 275 円、オゾン／過酸化水素処理を併設した場合は 189 円となり、オゾン／過酸化水素処理法を導入することによって、運転コストを 70%程度に低減できる結果となった。さらに、生物活性炭的な機能が付加された場合は活性炭の破過時間が長くなること、および生物分解によって処理水質中の有機物濃度がより低減される可能性があることを考慮すると、本処理システムは有機物の低減を目的とした処理方法として非常に経済的で優れたシステムになりうると考えられる。

以上より、オゾン／過酸化水素処理法は最終処分場浸出水の処理方法として環境微量汚染物質の分解除去、有機物の低減、および色度除去に優れた処理方法であり、また他の処理法と比較しても優位性を有すると考えられた。今後、実際の処分場への適用が進み、浸出水浄化装置として貢献していくものと考えられる。

なお、浸出水質は最終処分場に搬入されている廃棄物の性状や量以外に、設置場所によっても大きく異なる。とくに処分場が海面上に設置されている場合、浸出水は海水の影響を大きく受けて高い塩濃度となることも多く、また海面埋立でない場合でも搬入されている廃棄物が無機物の割合が増加していることから、HOラジカルスカベンジャーである重炭酸イオンや臭化物イオンが高濃度になる場合も考えられる。しかし、本研究ではこれらの影響については確認しておらず、今後さらに検討が必要である。

また、本研究では毒性を考慮した処理水質の評価は行っていないが、リスク管理という観点²²⁾からは、バイオアッセイなどの手法を用いて評価することは重要となる。これらの課題に関しては、今後さらに検討を行わなければならない。

5. 結語

本章では、オゾン／過酸化水素処理法の廃棄物最終処分場浸出水処理への適用性に関する検討を行うため、他の促進酸化処理法と処理特性を比較し、さらにダイオキシン類の分解能について検討を行った。なお、オゾン／過酸化水素処理法は溶存オゾン濃度が確保されることが必要になるため、オゾンと反応する物質が大量に含まれている廃水、すなわち高濃度廃水には適用が困難であると考えられることから、高度処理としての適用を前提に評価を行った。

はじめに、オゾン／過酸化水素処理法と、現状で運転が容易で実現性が高いと考えられるオゾン／紫外線処理法、過酸化水素／紫外線処理法について、実際の浸出水を用いて基本的な処理特性を把握し、各方法を比較検討することを試みた。その結果、以下の事項が認められた。

- 1) TOC、COD_{Cr}に対してはオゾン／過酸化水素処理法がもっとも低減効果が高く、COD_{Mn}ではオゾン／過酸化水素処理法、オゾン／紫外線処理法が同等の低減効果であった。
- 2) BOD はオゾン／過酸化水素処理法がもっとも少ないオゾン注入率 (35 mg/l) でもっとも大きいBOD 増加量 (6 mg/l) を示し、生物分解性を高める効果が高いと予想された。
- 3) TOC、COD_{Mn}、COD_{Cr}とも、オゾン注入率 30 mg/l 以下では、促進酸化処理法はオゾン単独処理に対して優位性は認められなかった。
- 4) 過酸化水素／紫外線処理法では、色度以外の水質項目において顕著な低減効果は認められなかった。
- 5) *p*-DCB および PCE は各促進酸化処理法で 90%程度の低減効果が得られたが、オゾン単独処理の効果も高いと考えられた。
- 6) 各促進酸化処理法ともオゾン単独処理より TCEP 濃度を低減できるが、その効果は紫外線併用法では低く、オゾン／過酸化水素処理法において高かった。

以上のように、オゾン／過酸化水素処理法は、有機物除去および微量汚染物質分解効果ともに、オゾン／紫外線処理法、過酸化水素／紫外線処理法に比べて優れており、とくにオゾンによって直接分解できないような難酸化性の微量汚染物質を分解する際には、大きな優位性を有することが確認された。

また、現在最も問題視されているダイオキシン類のオゾン／過酸化水素処理法による分解能について実験

的に検討した。得られた結果は以下の通りである。

- 1) ダイオキシン類はオゾン単独処理でも実測濃度で 70%程度、毒性等価濃度で 80～90%程度の低減が可能であるが、過酸化水素を添加することにより実測濃度で 80%以上、毒性等価濃度で 95%程度の低減が可能であることが認められた。
- 2) オゾン／過酸化水素処理法ではオゾン注入率が 60 mg/l 以上でダイオキシン類除去率も高くなったが、オゾン単独処理法ではオゾン注入率を大きくしてもダイオキシン類除去率は増大しなかった。
- 3) ダイオキシン類を効果的に低減できる過酸化水素添加量の最適値がオゾン注入率ごとに存在し、その値はオゾン注入率 100 および 60 mg/l で 4～6 mg/l、同 30 mg/l で約 2 mg/l であった。過酸化水素添加量が最適値よりも小さい場合にはオゾン単独処理よりも除去率が低下する場合があった。
- 4) 過酸化水素添加量の最適値は、TOC とダイオキシン類では必ずしも一致しなかった。
- 5) オゾン／過酸化水素処理およびオゾン単独処理の両者とも、4 塩素化物の除去率は高く、高塩素化物になるほど除去率は低い傾向となり、このために実測濃度よりも毒性等価濃度の除去率が高くなった。
- 6) いずれの塩素置換数の場合も PCDDs の方が PCDFs に比べて分解効率が高い結果となった。
- 7) オゾン／過酸化水素処理法の処理結果をオゾン注入率ごとに比較した場合、低塩素化物の除去率は大差ないが、高塩素化物に関してはオゾン注入率が低くなるほど除去率も低くなる傾向が認められた。これは PCDDs・PCDFs の両者で同様の傾向を示した。

以上のように、オゾン／過酸化水素処理法で、ダイオキシン類が高効率で分解できることが明らかとなった。とくに毒性の高い低塩素化物ほど除去効果が高く、本処理法によって毒性を効果的に低減できることが認められた。

さらに、上記の結果をふまえてオゾン／過酸化水素処理法の浸出水処理への適用性について考察した。内容を要約すると、以下ようになる。

- 1) オゾン／過酸化水素処理法を浸出水処理技術として適用する場合、その効果は有機物の削減、色度の低減、および環境微量有機汚染物質の分解除去があるが、とくに有機物の低減および環境微量汚染物質の分解除去が主目的になると考えられる。
- 2) 有機物の低減を目的として適用する場合、活性炭処理への負荷の軽減を目的とした適用が想定され、生物活性炭的な機能を付加することで活性炭の取り替え頻度の低減と大幅な有機物の低減が期待できる。

- 3) オゾン／過酸化水素処理法は、浸出水処理のうち砂ろ過処理の後、活性炭処理の前に適用することが適切である。
- 4) ダイオキシン類を分解除去対象とする場合の処理条件は、実用上オゾン注入率 **60 mg/l** 以上でオゾン注入率と過酸化水素添加量の比が **10:1** 程度である。
- 5) 環境微量汚染物質全般の除去を目的とする場合、**TOC** 除去に対する過酸化水素添加量の最適値で処理を行うことが適切である。
- 6) オゾン注入率と過酸化水素添加量の比率を一定とすることによって環境微量汚染物質の処理効果は高く維持でき、浸出水中の **BOD** や **COD** に応じたオゾン注入率にすることによって、効率的で良好な処理も可能になると考えられる。
- 7) 紫外線併用法とオゾン／過酸化水素法ではダイオキシン類の分解に関する反応過程が異なり、紫外線併用法では優先的な脱塩素反応によるダイオキシン類の低減化が、オゾン／過酸化水素処理では **C-H** 結合の分解から始まるダイオキシン類の分解反応が主であると考えられる。
- 8) ダイオキシン類の除去装置という観点では、処理効果、メンテナンス、維持管理費を考慮して、オゾン／過酸化水素処理法が最も現実的と考えられる。
- 9) オゾン／過酸化水素処理法＋活性炭処理法の有機物低減を目的とした処理システムの運転コストを試算した結果、活性炭処理単独では廃水 **1m³** あたり **275 円**、オゾン／過酸化水素処理を併設した場合は **189 円** となり、有機物の低減を目的とした処理方法として非常に経済的で優れたシステムになりうると考えられる。

したがって、オゾン／過酸化水素処理法は最終処分場浸出水の処理方法として環境微量汚染物質の分解除去、有機物の低減、および色度除去に優れた処理方法であり、また他の処理法と比較しても優位性を有すると考えられた。

以上、本章ではオゾン／過酸化水素処理法の廃棄物最終処分場浸出水への適用性について検討を行い、ダイオキシン類を含む微量有機汚染物質の除去、および有機物・色度の低減効果を有し、生物処理などの後に高度処理として適用することが妥当であり、促進酸化処理法の中ではもっとも効果が高いと考えることができた。なお、今後重要と考えられる研究課題としては、以下の事項が挙げられる。

- 1) ダイオキシン類除去能に関する、最適化されたオゾン／紫外線処理法との比較

- 2) 海面埋立等、高アルカリ度・高臭化物イオン濃度の浸出水処理への適用性の確認
- 3) 廃水の濃度変動に対応する制御方法の必要性の検討
- 4) 毒性を考慮した水質評価

第5章 参考文献

- 1) 廃棄物研究財団編(1998)平成9年度 最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究 報告書
- 2) Rice,R.G.(1996)Ozone-Advanced Oxidation Processes- Current Commercial Realities,Proc., Applications and Optimization of Ozone for Portable Water Treatment,pp.73-84
- 3) 中川創太、三島浩二(1997)生物難分解性排水の物理化学的処理技術、ケミカルエンジニアリング、42(3)、pp.182-187
- 4) 鳥羽山二郎、西村修、須藤隆一、稲森悠平(1998)紫外線・オゾン複合酸化法を用いた埋立地浸出水処理における生物難分解性有機物の除去特性、第32回日本水環境学会年会講演集、p.76
- 5) 川西俊雄、堀井安雄、中河浩一(1998)埋立地浸出水処理におけるダイオキシン類低減化技術の開発、Kubota Tech Rep、34、pp.112-118
- 6) Mark, D. V. D., Rony Joel, A., Rump, H. H.(1988)Chemical Treatment Methods 52 Dioxin: Treatment with Ozone, 42nd Purdue University Industrial Wwaste Conference Proceedings, pp.499-507
- 7) 廃棄物研究財団編(1999)平成10年度 最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究 報告書
- 8) Haag,W.R., Yao,C.C.D(1992)Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, Environ. Sci. Technol., 26, 5, pp.1005-1013
- 9) Hoigne,J., Bader,H. (1979)Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solute, Ozone Sci. & Eng., 1, p.73
- 10) Hoigne,J.(1988)The Chemistry of Ozone in Water, Process Technology for Water Treatment, Edited by Samuel Stucki, Plenum
- 11) 越後信哉、山田春美、松井三郎、宍田健一(1995)リン酸トリエステル類をモデル物質とした促進酸化プ

- ロセスの特性に関する基礎的研究、第 29 回日本水環境学会年次研究発表会講演集、p.39
- 12) 金井純治編(1997)ダイオキシン類測定マニュアルーサンプリングから分析までー、資源環境対策(別冊)、33(14)
 - 13) Leitis, E., Zeff, J. D.(1986)Utilization of UV and Ozone or Hydrogen Peroxide for Wastewater Treatment, US DOE Report, DOE-CE-40568-T-1, pp.192-220
 - 14) Pate, C.T., Atkinson, R., Pitts, J.N.(1976)The Gas Phase Reaction of O₃ with a Series of Aromatic Hydrocarbons, J. Environ. Sci. Health, A-11, 1
 - 15) 宋田健一、中西英夫、松田由美、春木裕人、坂上正美(2000)オゾン／過酸化水素処理法による浸出水中のダイオキシン類分解除去、環境衛生工学研究、14(3)、pp.176-179
 - 16) 宋田健一、中西英夫、松田由美、春木裕人、坂上正美(2001)多段式 O₃/H₂O₂ 処理におけるダイオキシン類の分解特性、第 11 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.183-186
 - 17) 廃棄物研究財団編(2000)平成 11 年度 最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究 報告書
 - 18) 田中勝、松沢裕、井上雄三、大迫政浩、渡辺征夫(1996)ごみ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究、平成 5 年度国立試験研究機関公害防止等試験研究成果報告書、pp.10-1-10-47
 - 19) 田中勝、松沢裕、井上雄三、大迫政浩、渡辺征夫(1997)ごみ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究、平成 6 年度国立試験研究機関公害防止等試験研究成果報告書、pp.10-1-10-27
 - 20) 葛甬生、二見賢一、田中俊博、伊藤三郎、勝倉昇、藤田賢二(1999)AOP 法による浸出水ダイオキシン類の分解除去、第 20 回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.338-340
 - 21) 厚生省水道環境部監修(1989)廃棄物最終処分場指針解説、(社)全国都市清掃会議、p.174
 - 22) 大迫政浩(1998) 廃棄物埋立処分場におけるリスクの制御とモニタリングー埋立管理とモニタリング(4)ー、用水と廃水、40(3)、pp.201-210

第6章 結論

促進酸化処理法は欧米で一部実用化されており、水中の環境微量汚染物質の分解や有機物の低減などを目的として適用されている。また日本国内においても、廃棄物最終処分場浸出水中のダイオキシン類除去方法として、徐々に導入が進みつつある。

しかし、促進酸化処理法は操作条件を含め、その処理特性や適用性についてはほとんど明らかにされておらず、また種々ある方法の特性の相違や位置付けを検討できるデータさえないのが現状である。これは、促進酸化処理法で酸化剤として利用される HO ラジカル反応性が非常に高く、また様々な物質と反応するため、反応が非常に複雑になることに起因すると考えられる。このため、現在導入されている促進酸化処理装置は必ずしも最適な条件で設計・運転されているとはいえず、促進酸化処理に関する研究を推進して知見を得ることにより、より効率的な処理が可能になる。

そこで本研究では、促進酸化処理法のうち比較的適用範囲が広いと考えられるオゾン／過酸化水素処理法について、その処理特性を明らかにして実廃水処理への適用性に関する検討を行い、実用的な処理システムとしての可能性を評価することを目的として研究を行った。すなわち、オゾン／過酸化水素処理法について、その処理特性を把握すると同時にそれより予想される高効率なシステムを構築し、さらに実際の廃水処理への適用性について、処理特性や他の処理方法との比較を含めて検討した。実際の廃水処理としては、有機物の低減および再利用のための処理方法として期待される下水二次処理水の処理、およびダイオキシン類を含む環境微量汚染物質の分解除去方法としての適用が期待される廃棄物最終処分場浸出水の処理への適用性に関する検討を行った。

以下、本研究で得られた知見を要約する。

第3章では、オゾン／過酸化水素処理法に関してその処理特性を抽出し、操作条件による処理効率の変動に関して理解を深めるとともに、高効率な処理システムを構築することを目的として検討を行った。

ここでは各操作因子の影響を実験的に検討するとともに、モデルを提案して数値解析によりモデルの検証を行い、処理特性を把握することを試みた。その結果、構築したモデルは実験結果とよく一致し、過酸化水素添加量に最適値が存在すること、総括オゾン移動容量係数には最適値が存在し、その値は本研究で用いた実験装置では 7.5×10^{-3} (1/sec) 程度であること、オゾンガス濃度の増大にともなって過酸化水素添加量の最適値も

増加する傾向があること、散気管を用いてオゾン溶解させる場合（総括オゾン移動容量係数 7.5×10^{-4} (1/sec)）はオゾンの溶解速度が律速になること、酸化剤の添加順序や被処理水の pH が処理に大きな影響を与えることが判明した。

また、本処理法の重要な目的になる微量有機汚染物質の分解に関し、モデルを用いて数値解析的に検討を行った結果、オゾンと環境微量汚染物質の反応速度定数によって過酸化水素添加量の処理に与える影響は変化し、除去率が極小となる過酸化水素添加量が存在する場合があること、HO ラジカルは過酸化水素の共存により経時的に濃度が低下すること、経時的な HO ラジカル濃度の変化の相違により処理効果に差が発生し、その結果過酸化水素添加量に最適値が存在すること、環境微量汚染物質とオゾンの反応速度定数が比較的大きくてもオゾン／過酸化水素処理における環境微量汚染物質の分解は HO ラジカルの寄与が大きいこと、オゾンや HO ラジカル以外のラジカル類が分解に関与する場合は過酸化水素添加量の最適値が変動する可能性があることが示唆された。

さらにこれらの結果から、実装置の効率を向上させるためには、被処理水中の溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度を最適な範囲内に保つことが重要になると考えられ、高効率な装置としてオゾンおよび過酸化水素を多段で連続的に添加する処理システムが有効になると推測された。そこで実験的にこれを検証し、多段処理システムの有効性を確認した。

以上、第3章においてはオゾン／過酸化水素処理法の処理特性を抽出し、数値解析によって操作条件による処理効率の変動に関して理解を深め、得られた知見から多段処理という高効率な処理システムを構築することができた。なお、今後の課題として、多段処理における段数やオゾン注入比、過酸化水素添加比など、さらなる最適処理条件の検討が必要となると考えられた。

第4章では、オゾン／過酸化水素処理法を実際の下水二次処理水に適用した場合の処理特性と実用性を明らかにすることを目的とし、処理能力 $1 \text{ m}^3/\text{hr}$ のパイロットスケールの装置を実際の流域下水道の処理場に設置して実験的検討を行った。

処理特性について検討した結果、pH はオゾン／過酸化水素処理によってほとんど変化しないこと、オゾン消費量が大きくなるにつれてオゾン／過酸化水素処理の効果が顕著になること、過酸化水素添加量の増大とともに処理水中に残留する過酸化水素濃度は大きくなり、COD は過酸化水素の共存によりその相当分測定値が増大すること、オゾン／過酸化水素処理により難酸化性物質由来 COD は効果的に低減されること、

TOC・COD_{Mn}・COD_{Cr} および難酸化性物質を効果的に低減する最適な過酸化水素添加量が存在し、その値は TOC、COD_{Cr} ではオゾン注入率に対して 6～12wt% の範囲であること、色度低減・消毒には過酸化水素添加効果はないこと、無機物濃度は処理前後でほとんど変化ないことが認められた。

また環境微量汚染物質の低減効果について、各種バイオアッセイによる評価を膜処理法と比較した結果、BOD、COD、KMnO₄ 消費量および TOC 等の指標では RO 膜処理水が最も除去効果が高かったが、Microtox test による急性毒性評価では RO 膜処理およびオゾン／過酸化水素処理の効果が高く、Ames test、rec-assay による変異原性評価ではいずれも陰性であり、umu test による変異原性評価ではオゾン／過酸化水素処理が最も変異原性を低減する効果が高いことが認められた。また、ELISA、yeast estrogen screen 法による内分泌攪乱化学物質の評価でもオゾン／過酸化水素処理が最も高い効果を示し、その除去率は 98% 以上であることが示唆された。

さらに、オゾン／過酸化水素処理法に関して過酸化水素添加量を固定して溶存オゾン濃度を一定にする制御方法とその効果を検討した結果、制御指標として溶存オゾン濃度を用いることが最適であり、溶存オゾン濃度に最適値が存在し、その値は本研究の実験条件では 0.1～0.3 mg/l であった。また溶存オゾン濃度を一定になるように制御することによって処理水質を一定の範囲内に制御することが可能になり、さらに重炭酸イオン濃度の影響も予測可能であることが認められた。

以上の結果から、下水二次処理水にオゾン／過酸化水素処理法を適用する場合、その処理効果としては色度・有機物の低減、殺菌など様々な複合効果があり、処理水質としては水道水質基準に匹敵する水質が得られること、内分泌攪乱化学物質をはじめとする環境微量汚染物質の低減効果も大きく、反応副生成物の問題も少ないことが確認された。さらに溶存オゾン濃度を制御することによって安定した処理が可能になることから、用途の広い再利用水を製造でき、また有機物による汚濁負荷の低減にも効果的な技術と位置づけることができると考えられた。膜処理法や他の促進酸化処理法と比較しても十分な優位性を有しており、モデル設計を行った結果では運転コストは 1m³ あたり 17.0 円となり、十分な実用性を備えていることが示唆された。

なお今後の研究課題として、さらに消費エネルギーの低い処理プロセスとしての確立、処理水中に残留する可能性のある活性酸素種の影響の確認に関する検討が挙げられる。

第 5 章では、オゾン／過酸化水素処理法の廃棄物最終処分場浸出水処理への適用性に関する検討を行うた

め、他の促進酸化処理法と処理特性を比較し、ダイオキシン類の分解能について実験的に検討を行った。

オゾン／過酸化水素処理法、オゾン／紫外線処理法、および過酸化水素／紫外線処理法について、実際の浸出水を用いて処理特性を比較検討した結果、**TOC・COD_{Cr}**に対してはオゾン／過酸化水素処理法がもっとも低減効果が高く、**COD_{Mn}**はオゾン／過酸化水素処理法、オゾン／紫外線処理法が同等の低減効果であり、**BOD**ではオゾン／過酸化水素処理法がもっとも少ないオゾン注入率（**35 mg/l**）で高い増加量（**6 mg/l**）となったこと、オゾン注入率 **30 mg/l** 以下では促進酸化処理法はオゾン単独処理に対して優位性がないこと、ベンゼン、*p*-DCB および PCE は各促進酸化処理法で **90%** 程度もしくはそれ以上の低減が可能であったこと、各促進酸化処理法ともオゾン単独処理より **TCEP** 濃度を低減できるが、その効果は紫外線併用法では低く、オゾン／過酸化水素処理法において高かったことが認められた。

また、現在最も問題視されているダイオキシン類のオゾン／過酸化水素処理法による分解能について実験的に検討した結果、ダイオキシン類はオゾン／過酸化水素処理により毒性等価濃度で **95%** 程度の除去率を達成することが可能であること、ダイオキシン類を効果的に低減できる過酸化水素添加量の最適値が存在し、過酸化水素添加量が **1 mg/l** 程度の場合にはオゾン単独処理よりも除去率が低下する場合があること、過酸化水素添加量の最適値は **TOC** とダイオキシン類では必ずしも一致しないこと、オゾン／過酸化水素処理では **4** 塩素化物の除去率は高く、高塩素化物ほど除去率は低いこと、いずれの塩素置換数の場合も **PCDDs** の方が **PCDFs** に比べて分解効率が低いことが認められた。

以上の結果から、オゾン／過酸化水素処理法は、廃棄物最終処分場浸出水の処理においてダイオキシン類を含む微量有機汚染物質の除去、および有機物・色度の低減効果を有し、促進酸化処理法の中ではもっとも効果が高いと考えられた。オゾン／過酸化水素処理は生物処理・砂ろ過の後、活性炭処理の前に適用することによって、残留過酸化水素の除去、活性炭の取替え頻度の低下、および生物活性炭的な機能の付加による処理水質の向上が期待され、運転コストも低減できると考えられた。また今後の研究課題として、ダイオキシン類除去能に関して最適化されたオゾン／紫外線処理法との比較、海面埋立等アルカリ度・臭化物イオン濃度の高い浸出水処理への適用性の確認、廃水の濃度変動に対応する制御方法の確立、毒性を考慮した水質評価が挙げられる。

以上、本研究で得られた成果をまとめた。本研究により、オゾン／過酸化水素処理法の処理特性に関して重要な知見が得られたとともに、下水二次処理水および廃棄物最終処分場浸出水への適用性について、十分

な可能性が示唆されたと考えられる。しかし、上記のような課題が残っており、また本研究では取り上げなかった浄水処理もオゾン／過酸化水素処理法の重要な適用先の一つになると考えられる。これらの課題についても、今後研究を進めていく必要がある。

謝 辞

本研究の遂行および論文作成において、甚大なる御指導・御鞭撻を賜りました京都大学大学院工学研究科環境工学専攻 松井三郎教授に深く感謝いたします。また、本論文の作成にあたり、様々な面で御指導を頂くとともに数々の貴重な御助言・御教唆を賜りました京都大学大学院工学研究科環境工学専攻 宗宮功教授、ならびに 環境質制御研究センター 津野洋教授に厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院工学研究科附属 環境質制御研究センター 清水芳久助教授には本研究を遂行するにあたって様々な角度から御助言を頂きました。深く御礼申し上げます。同 山田春美助手には直接御指導・御鞭撻を頂くとともに数々の御教唆を賜り、感謝の念に耐えません。厚く御礼申し上げます。

本論文における各章の研究においては、多くの方々に御協力いただきました。第2章では(株)タクマ 中西英夫氏、第3章では当時京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻 修士課程学生 越後信哉氏(現イリノイ大学)に御尽力頂きました。第4章では(株)タクマ 煙崎正之氏、京都大学大学院工学研究科環境工学専攻 松田知成助教授、当時京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻博士課程学生 滝上英孝氏(現国立環境研究所)、および同修士課程学生 小坂浩司氏(現博士課程学生)に尽力頂きました。ここに厚く謝意を表します。また第5章の一部は、財団法人廃棄物研究財団大阪研究センターにおける“最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究委員会”における検討内容を本論文に掲載させて頂きました。深く御礼申し上げます。第5章執筆においては、国立環境研究所 大迫政浩主任研究員より貴重な御助言を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

さらに、第4章および第5章において、快く実験場所および廃水を提供していただきました関係者の方々に厚く御礼申し上げます。

また、(株)タクマ 水処理関係部署、中央研究所ならびに(株)環境ソルテックの皆様には、本研究の遂行および論文執筆において、御鞭撻を頂くと同時に様々な面で多大なる御協力頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。